

ANDRÉ MICHEL KEHRWALD

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA LIVRE
SUPERFICIAL NA MOLHABILIDADE E ADESÃO DE
REVESTIMENTOS À BASE DE FLUORSILANOS**

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL NA
MOLHABILIDADE E ADESÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE
FLUORSILANOS**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANDRÉ MICHEL KEHRWALD

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2009

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL NA
MOLHABILIDADE E ADESÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE
FLUORSILANOS**

ANDRÉ MICHEL KEHRWALD

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.
Orientador

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr.Eng.
Co-orientador

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.
Coordenador PGMAT

BANCA EXAMINADORA

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD.
Presidente

Prof. Pedro Luiz Manique Barreto, Dr.

Valderes Drago, Dr.

“Pra que digam quando eu passe saiu igualzito ao pai...”

Aos meus pais Amauri e Dulce e
meus irmãos Caroline e Maurício

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela função de orientador da dissertação, mas também pela marcante amizade gerada durante esta etapa.

Ao meu co-orientador, o professor Celso Peres Fernandes pela complementação teórica agregada ao trabalho, assim como disponibilizar o goniômetro do LMPT.

As pessoas que contribuíram com as caracterizações e ensaios experimentais, dentre as quais cito: Dr. Fabiano Wolf (ângulo de contato), Msc. Cristiano Binder (interferometria ótica), Dr. Roberto Paniago (XPS), Dr. Roberto Marchiori (espectroscopia Raman), Msc. Anderson Bendo (TG), Eng. Thiago Bastos (*pull-off*), Dr. Rodrigo Perito (plasma) e Eng. Kerly Prodócimo (solução piranha).

Aos laboratórios da UFSC: LMPT (Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas), LabMat (Laboratório de Materiais), LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) e PoliCom (Laboratório de Polímeros e Compósitos).

Aos colegas do Laboratório de Polímeros e Compósitos (PoliCom) pelo harmonioso clima de trabalho: Luis Gustavo Ecco, Karine Käfer, Daliana Müller, Gabriel Targa, Diogo Ito, Maurício Del Prado, Bruna da Rosa, Eduardo Pires, Gabriel de Cunto, Michele Garcia, Hellen Wiggers, Suellen Semicek e Kerly Prodócimo.

Ao meu amigo, colega de profissão, apartamento e viagens Murilo Alexandre Fendrich pelas conversas, conselhos e momentos de descontração passados desde o tempo da graduação.

Aos responsáveis pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC, Dra. Ana Maria Maliska, Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira e Sr. Rogério Antônio Campos.

Ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A minha linda família que apoiou o meu desejo de realizar o mestrado e ao mesmo tempo sempre me deu força para alcançar meus objetivos.

A Deus por iluminar meu caminho sempre com saúde e paz.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

“Desconfie do destino e acredite em você.

Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando...

Porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.”

LUIS FERNANDO VERÍSSIMO

RESUMO

A engenharia de superfície tem atraído à atenção da indústria e comunidade científica em razão ao desenvolvimento de materiais com características superficiais específicas. Dentre os estudos com superfícies, pesquisas com fenômenos atribuídos à energia livre superficial, tais como molhabilidade e adesão vêm se destacando recentemente devido ao potencial em aplicações tecnológicas. Neste trabalho, visando avaliar a utilização do fluorsilano como revestimento repelente a água e óleos, assim como antiaderente à resina epóxi, amostras de aço inoxidável AISI 430 previamente limpas a plasma (Ar/H_2) ou ataque químico (solução piranha) foram revestidas com esse material. O emprego de técnicas de caracterização como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), interferometria ótica, ângulo de contato e ensaio de adesão possibilitaram avaliar características físico-químicas do fluorsilano tais como: grupos funcionais, temperatura de degradação térmica, morfologia da superfície, energia livre superficial, molhabilidade a água e óleos e adesão à resina epóxi. Os resultados revelaram que o fluorsilano apresentou reduzida energia livre superficial em razão a presença de estáveis grupos CF_x na sua estrutura e por esse motivo comportou-se como material hidrofóbico, oleofóbico e com antiaderência à resina epóxi superior ao aço inoxidável; demonstrando ser um potencial revestimento para aplicações repelentes a substâncias sólidas e líquidas.

ABSTRACT

Surface engineering has attracted much attention to industry and scientific community due to materials development with specific surface characteristic. Among the surface studies, researches with phenomenon related to surface free energy such as wettability and adhesion have distinguished recently due to technological application potential. In this study was investigated the use of fluorosilane coating as water and oil repellent as well as non-stick to epoxy resin. The fluorsilane was coated on 430 stainless steel samples previously cleaned with Ar/H₂ plasma or piranha solution. The techniques used to further this study include: Fourier transform infra-red analysis (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetry (TG), scanning electron microscope (SEM), optical interferometry, contact angle analysis and adhesion measurement. The results made possible to evaluate fluorsilane's physicochemical characteristics such as: functional groups, thermal degradation, surface morphology, surface free energy, water and oil wettability and epoxy resin adhesion. The results showed that fluorosilane has low surface free energy due to CF_x groups in it structure and because of this, fluorosilane has hydrophobic, oleophobic and non-stick behaviors. This suggests that fluorosilane is a potential coating to non-wetting and anti-sticking surfaces applications.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| <i>Figura 1 - Sistema revestimento/substrato e as inúmeras propriedades e características inerentes ao sistema</i> | 4 |
| <i>Figura 2 – Menor número de coordenação dos átomos da superfície.</i> | 5 |
| <i>Figura 3 – Filme líquido sendo estendido em uma armação de arame.</i> | 7 |
| <i>Figura 4 – Densidade das moléculas na interface entre as fases líquido e vapor.</i> | 8 |
| <i>Figura 5 – Tensões e o ângulo de contato gerado entre as três fases (S/L/V), assim como os argumentos geométricos da equação de Young.</i> | 12 |
| <i>Figura 6 – Condições de molhamento.</i> | 14 |
| <i>Figura 7 – Sinergismo entre rugosidade específica e baixa energia livre superficial, evidenciando super-repelência a água.</i> | 14 |
| <i>Figura 8 – Exemplos de materiais com baixa molhabilidade a líquidos. Pára-brisa hidrofóbico (a), tecido resistente a manchas (b), superfície repelente a líquidos polares e apolares (c) e superfície resistente a marcas de dedo.</i> | 15 |
| <i>Figura 9 – Resina epóxi à base de bisfenol A.</i> | 17 |
| <i>Figura 10 – Molécula de um fluorsilano [(RO)₃Si(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃] (FAS13) (a). Representação dos grupos CF_x expostos na superfície atuando como repelente a líquidos(b).</i> | 19 |
| <i>Figura 11 – Sistema reacional do fluorsilano em superfícies metálicas ^[6].</i> | 20 |
| <i>Figura 12 - Espectro de XPS do aço inoxidável 430 ^[51].</i> | 21 |
| <i>Figura 13 – Gráfico e equação proposta por Mantel e Wightman (1994), relacionado energia livre superficial do aço inoxidável e espessura do filme contaminante (d) ^[19].</i> | 22 |
| <i>Figura 14 – Fluxograma experimental do trabalho.</i> | 23 |
| <i>Figura 15 – Solução piranha envolvida em banho de gelo (a). Solução piranha em banho com água a 80°C, com amostras metálicas imersas (b)</i> | 26 |
| <i>Figura 16 – Processo de deposição do revestimento utilizando um bastão de vidro.</i> | 28 |
| <i>Figura 17 – Goniômetro do LMPT utilizado na caracterização da energia livre superficial e molhabilidade.</i> | 30 |
| <i>Figura 18 – Metodologia na preparação dos corpos de prova para o ensaio pull-off visando avaliar o comportamento antiaderente do fluorsilano.</i> | 32 |
| <i>Figura 19 – Molde utilizado para cura dos corpos de prova de resina epóxi (a). Corpo de prova após ensaio pull-off (b).</i> | 32 |
| <i>Figura 20 – Mecanismo do ensaio pull-off</i> | 33 |
| <i>Figura 21 – Análise de XPS no aço inoxidável AISI 430 limpo por acetona.</i> | 35 |
| <i>Figura 22 - Espectro XPS do C1s.</i> | 36 |
| <i>Figura 23 – Espectro XPS do O1s.</i> | 37 |
| <i>Figura 24 – Espectros XPS do Cr2p_{3/2} (a) e Fe2p_{3/2} (b).</i> | 38 |
| <i>Figura 25 – Energia livre superficial, a partir do modelo de Owens-Wendt, das amostras de aço inoxidável submetidas aos tratamentos de limpeza.</i> | 39 |
| <i>Figura 26 – Ângulo de contato das amostras de aço inoxidável submetidas aos tratamentos de limpeza.</i> | 39 |
| <i>Figura 27 - Acabamento unidirecional da superfície do aço inoxidável.</i> | |
| <i>Imagem obtida por interferometria ótica.</i> | 41 |

| | |
|---|----|
| <i>Figura 28 – Imagens dos diferentes tratamentos de limpeza para o aço inoxidável. Acetona (a) e (b), Solução Piranha (c) e (d) e Plasma Ar/H₂ (e) e (f).</i> | 42 |
| <i>Figura 29 – Espectro Raman do primer (a). Detalhamento da região entre 1100 e 1500 cm⁻¹ (b).</i> | 43 |
| <i>Figura 30 – Espectro FTIR do primer.</i> | 44 |
| <i>Figura 31 – Espectro FTIR do fluorsilano (a). Detalhamento da região de vibração dos grupos CF_x (b).</i> | 44 |
| <i>Figura 32 – Espectro FTIR do revestimento à base de fluorsilano.</i> | 45 |
| <i>Figura 33 – Espectro XPS do primer.</i> | 46 |
| <i>Figura 34 – Espectro XPS do C1s (a) e Si2p (b) do primer.</i> | 46 |
| <i>Figura 35 – Espectro XPS do revestimento evidenciando a presença do flúor referente ao fluorsilano.</i> | 47 |
| <i>Figura 36 – Espectro XPS do Si2p do revestimento .</i> | 47 |
| <i>Figura 37 – Espectro XPS do C1s do revestimento exibindo grupos CF_x oriundos do fluorsilano.</i> | 48 |
| <i>Figura 38 – Ângulos de contato do fluorsilano e aço inoxidável com os líquidos padrões.</i> | 49 |
| <i>Figura 39 – Energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano obtidos através do modelode Owens-Wendt.</i> | 50 |
| <i>Figura 40 - Energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano obtidos através do modelo de Wu.</i> | 51 |
| <i>Figura 41 - Energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano obtidos através do modelo de van Oss.</i> | 51 |
| <i>Figura 42 – Heterogeneidade superficial do revestimento. Imagens obtidas por interferometria ótica.</i> | 53 |
| <i>Figura 43 – Morfologia do revestimento, revelando regiões com acabamento superficial uniforme (a) e também locais com imperfeições (b). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.</i> | 53 |
| <i>Figura 44 – Franjas de interferência, as quais são originadas pelos gradientes de espessura do revestimento.</i> | 54 |
| <i>Figura 45 – Perda de massa do revestimento em função da temperatura.</i> | 55 |
| <i>Figura 46 – Ângulo de contato com a água, relevando o comportamento hidrofílico do aço inoxidável e hidrofóbico do fluorsilano.</i> | 56 |
| <i>Figura 47 – Molhabilidade a óleos do aço inoxidável e fluorsilano, revelando o comportamento oleofóbico do revestimento.</i> | 57 |
| <i>Figura 48 – Resultado do ensaio pull-off do aço inoxidável e fluorsilano com a resina epóxi, revelando superior comportamento antiaderente do revestimento.</i> | 58 |
| <i>Figura 49 - Superfície de resposta da molhabilidade para a limpeza com a solução piranha.</i> | 71 |
| <i>Figura 50 – Contribuição dos efeitos principais para o ângulo de contato à água.</i> | 71 |
| <i>Figura 51 – Gráfico com o comportamento da molhabilidade e polaridade em decorrer do tempo de ataque</i> | 73 |
| <i>Figura 52 – Superfície de resposta da molhabilidade para a limpeza a plasma.</i> | 75 |
| <i>Figura 53 – Superfície de resposta da energia livre superficial para a limpeza a plasma.</i> | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| <i>Tabela 1 – Energia livre superficial de grupos halogênicos e hidrocarbonetos</i> ^[42] | 19 |
| <i>Tabela 2 – Distribuição percentual por XPS do cromo na superfície do aço inoxidável 430</i> ^[47] | 21 |
| <i>Tabela 3 - Resultados de XPS para superfícies limpas por plasma de Ar e solução piranha.</i> | 22 |
| <i>Tabela 4 – Composição química (% em massa) do aço inoxidável AISI 430.</i> | 24 |
| <i>Tabela 5 – Parâmetros da limpeza via plasma para Ar/H₂ (1:1).</i> | 27 |
| <i>Tabela 6 – Características dos líquidos padrões utilizados para caracterizar a energia livre superficial.</i> | 29 |
| <i>Tabela 7 – Principais características dos óleos utilizados no teste de oleofobicidade.</i> | 31 |
| <i>Tabela 8 – Resultados encontrados na literatura sobre limpezas superficiais em aços inoxidáveis.</i> | 40 |
| <i>Tabela 9– Parâmetros de rugosidade do aço inoxidável AISI 430 limpo com acetona.</i> | 41 |
| <i>Tabela 10 – Valores de energia livre superficial (mN/m) do aço inoxidável e fluorsilano encontrados na literatura.</i> | 52 |
| <i>Tabela 11 – Parâmetros de rugosidade do revestimento.</i> | 54 |
| <i>Tabela 12 – Ângulos de contato da água com do aço inoxidável e fluorsilano encontrados na literatura.</i> | 56 |
| <i>Tabela 13 – Metodologia para o delineamento experimental.</i> | 70 |
| <i>Tabela 14 – Combinações testadas no delineamento.</i> | 70 |
| <i>Tabela 15 – Metodologia aplicada no segundo ensaio com a solução piranha.</i> | 72 |
| <i>Tabela 16 – Molhabilidade e energia livre superficial para a temperatura de 80°C.</i> | 72 |
| <i>Tabela 17 – Parâmetros e combinações do delineamento experimental.</i> | 74 |
| <i>Tabela 18 – Molhabilidade e energia livre superficial para o ataque a plasma.</i> | 75 |

SIMBOLOGIA

AISI - American Iron and Steel Institute

Ar – Argônio

H₂ – Hidrogênio

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raio-x

TG- Temperatura de degradação

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

G – Energia livre de Gibbs

S – Entropia

T – Temperatura

V – Volume

P – Pressão

γ – Energia livre superficial

A – Área

μ – Potencial químico

n – Número de mols

F - Energia livre de Helmholtz

l – Comprimento

i – Superfície i

j – Superfície j

i/j – interface entre as superfícies i e j

OW – Owens-Wendt

LW - Lifshitz-van der Waals

γ^T - Energia livre superficial total

γ^d – Energia livre superficial dispersiva

γ^p – Energia livre superficial polar

γ^{LW} - Energia livre superficial Lifshitz-van der Waals

γ^{AB} – Energia livre superficial ácido-base

γ^- - Energia livre superficial básica

γ^+ - Energia livre superficial ácida

W_a – Trabalho de adesão termodinâmico

W_c – Trabalho de coesão

γ_L - Energia livre superficial do líquido

γ_S - Energia livre superficial do sólido

γ_{SL} - Energia livre interfacial sólido/líquido

S^* - Coeficiente de espalhamento

G_o - Energia de fratura

ψ - Efeito mecânico

FAS – fluoraquilsilano

PDMS – polidimetilsiloxano

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

ρ – Densidade

κ^{-1} – comprimento capilar

g – gravidade

S_a – Rugosidade média (Área)

S_q – Rugosidade média quadrática (Área)

S_t – Rugosidade total (Área)

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 01 |
| 2. OBJETIVOS | 03 |
| 2.1 Objetivo Geral | 03 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 03 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 04 |
| 3.1 Engenharia de Superfície | 04 |
| 3.2 Energia Livre Superficial | 05 |
| 3.3 Molhabilidade | 11 |
| 3.4 Adesão | 15 |
| 3.5 Revestimento Fluorsilano | 17 |
| 3.6 Aço Inoxidável | 20 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 Materiais | 24 |
| 4.1.1 Aço Inoxidável | 24 |
| 4.1.2 Revestimento | 24 |
| 4.2 Métodos Experimentais | 25 |
| 4.2.1 Limpeza Superficial do Aço Inoxidável | 25 |
| 4.2.2 Deposição do Revestimento | 27 |
| 4.3 Métodos de Caracterização | 28 |
| 4.3.1 Energia Livre Superficial | 28 |
| 4.3.2 Molhabilidade | 30 |
| 4.3.3 Morfologia | 31 |
| 4.3.4 Ensaio de Adesão | 32 |
| 4.3.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) | 34 |
| 4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 34 |
| 4.3.7 Espectroscopia Raman | 34 |
| 4.3.8 Termogravimetria | 34 |
| 5. RESULTADOS | 35 |
| 5.1 Limpeza Superficial do Aço Inoxidável | 35 |
| 5.1.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS) | 35 |
| 5.1.2 Energia Livre Superficial e Molhabilidade | 38 |

| | |
|--|----|
| 5.1.3 Morfologia Superficial | 41 |
| 5.2 Caracterização Físico-Química do Fluorsilano | 43 |
| 5.2.1 Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 43 |
| 5.2.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS) | 45 |
| 5.2.3 Energia Livre Superficial | 49 |
| 5.2.4 Morfologia Superficial | 53 |
| 5.2.5 Termogravimetria | 54 |
| 5.3 Aplicação Tecnológica do Fluorsilano | 55 |
| 5.3.1 Hidrofobicidade e Oleofobicidade | 55 |
| 5.3.2 Antiaderência | 58 |
| 6. CONCLUSÕES | 60 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 63 |
| 8. REFERÊNCIAS | 64 |
| ANEXO A – Delineamento Experimental da Solução Piranha | 70 |
| ANEXO B - Delineamento Experimental da Limpeza a Plasma | 74 |

1. INTRODUÇÃO

Devido ao avanço tecnológico, vários componentes têm sido submetidos a situações cada vez mais específicas e extremas promovendo deste modo o crescente desenvolvimento de materiais com alto desempenho. Nos últimos anos, muitas pesquisas com materiais de elevada performance têm sido direcionada à melhoria das suas propriedades superficiais, fato que têm atraído a atenção de inúmeros institutos de pesquisas e setores da indústria. A engenharia de superfície destaca-se por modificações superficiais em materiais conferindo-lhes propriedades superiores, entretanto com a manutenção das suas propriedades volumétricas ^[1].

Uma das razões que determinam características diferenciadas entre a superfície dos materiais e o seu interior deve-se a instabilidade termodinâmica da região superficial ^[2]. Devido aos átomos superficiais não completarem todas suas ligações químicas, um excesso de energia é gerado, tornando-se força motriz para a interação com outras superfícies. Segundo Willard Gibbs essa instabilidade pode ser expressa como uma propriedade termodinâmica chamada de energia livre superficial ^[3 apud 4].

A energia livre superficial apresenta influência direta em fenômenos de superfície como molhabilidade e adesão ^[4]. Materiais antiaderentes a substâncias sólidas e repelentes a líquidos, como água e óleos são exemplos de aplicações conseqüentes da energia livre de superfície e nesses casos específicos, a valores reduzidos desta propriedade.

Devido à importância econômica e científica dos fenômenos influenciados pela energia livre superficial, várias técnicas que possibilitam reduzir a instabilidade termodinâmica da superfície podem ser encontradas. Uma das alternativas tem sido a deposição de revestimentos tais como: fluorsilanos ^[5,6], filmes de carbono amorfo (DLC) ^[7,8], revestimentos auto-catalíticos de Ni-P-PTFE ^[9,10] e nitretos de cromo ^[11, 12].

Os fluorsilanos vêm se tornando uma das maneiras mais eficientes para a obtenção de superfícies com baixa energia livre, em virtude da presença de estáveis grupos CF_x na sua estrutura química. Segundo Zisman ^[13], os materiais com menor energia livre superficial são compostos de grupos CF_x , onde x representa o número de átomos de flúor, seguindo uma ordem decrescente de energia de acordo com o número de átomos de flúor ($CF > CF_2 > CF_3$). A ausência de elétrons livres e a estável ligação entre o flúor e o carbono tornam essa ligação dificilmente polarizada e repelente a ligações de hidrogênio e interações dispersivas ^[14], característica que torna o fluorsilano um material apto a exercer comutativamente ação

repelente a água e óleos e, por conseguinte na sua aplicação como revestimento hidrofóbico e oleofóbico. Com relação à capacidade antiaderente dos fluorsilanos, podem ser encontrados estudos visando reduzir a adesão de alimentos ^[15], resinas poliméricas ^[6] e microorganismos na sua superfície ^[16].

Um material que apresenta comportamento hidrofílico, oleofílico e em certas situações aderente é o aço inoxidável. Esse metal é aplicado principalmente em projetos que requerem resistência a corrosão aliada à resistência mecânica; no entanto a sua interação a líquidos e sólidos pode limitar a sua aplicação em demais áreas. Visando alterar esse cenário, a deposição de revestimentos com baixa energia livre superficial vem sendo explorada ^[10, 17, 18]. A aplicação de fluorsilanos em superfícies de aços inoxidáveis é pouco citada na literatura e um dos fatores para essa carência advém da dificuldade de obter superfícies metálicas reativas aos silanos, em virtude da facilidade de contaminação superficial do aço inoxidável, o que prejudica a adesão metal/revestimento ^[19].

Dentro desse contexto, a deposição de fluorsilanos em superfícies de aço inoxidável é uma alternativa interessante para a obtenção de superfície com baixa energia livre e, por conseguinte comportamento hidrofóbico, oleofóbico e antiaderente a resina epóxi. Porém, é necessário que a superfície do aço inoxidável esteja extremamente limpa para aumentar a adesão do substrato com o revestimento. Desta maneira, o metal deve ser submetido a um tratamento de limpeza superficial que pode ser via plasma Ar/H₂ ou ataque químico com solução de ácido sulfúrico/peróxido de hidrogênio (solução piranha).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar influência da energia livre superficial na molhabilidade a água e óleos, assim como na antiaderência à resina epóxi de revestimento à base de fluorsilano depositado em substratos de aço inoxidável AISI 430.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o revestimento a partir de: i) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ii) espectroscopia Raman, iii) espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), iv) análise termogravimétrica (TG), v) microscopia eletrônica de varredura (MEV), vi) interferometria ótica e vii) ângulo de contato;
- Investigar a influência dos tratamentos de limpeza superficial do aço inoxidável (solução piranha e plasma Ar/H₂) nos seguintes fatores: i) energia livre superficial; ii) molhabilidade, iii) morfologia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Engenharia de Superfície

A engenharia de superfície pode ser definida como uma área científica que inclui ^[1]:

- processos de produção de revestimentos;
- inter-relação dos fenômenos superficiais;
- efeitos do desempenho dos revestimentos.

Assim a engenharia de superfície engloba diversos campos de pesquisas e aplicações, proporcionando revestimentos com características superiores as do substrato.

Entretanto a engenharia de superfície caracteriza-se como um sistema, pois a performance de um componente não pode ser atingida com o revestimento e substrato de forma separada, mas sim com a união dos dois ^[20].

A figura 1 ilustra o conjunto de propriedades adquiridas para um dado sistema revestimento/substrato. Essa figura revela a diversidade de características integradas, demonstrando a natureza interdisciplinar da engenharia de superfície, a qual utiliza habilidades da engenharia mecânica, ciência dos materiais e outras disciplinas necessárias para otimizar as propriedades do sistema ^[20].

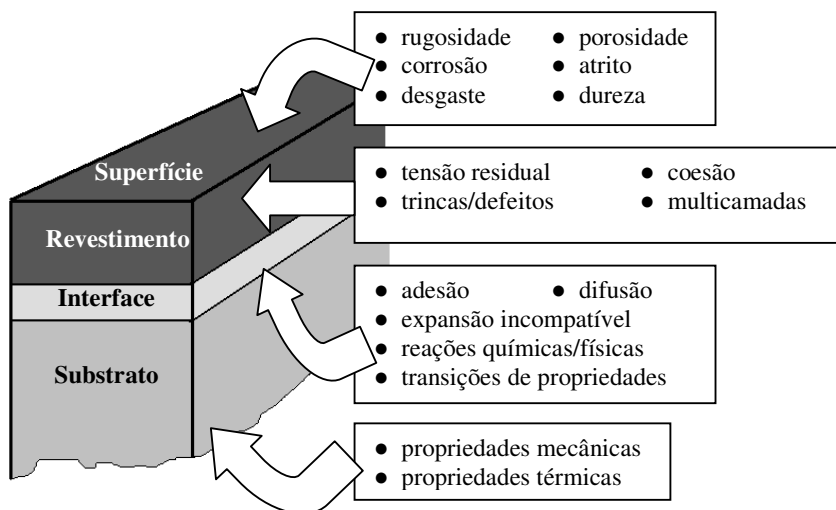


Figura 1 - Sistema revestimento/substrato e as inúmeras propriedades e características inerentes ao sistema.

3.2 Energia Livre Superficial

Nos materiais, algumas propriedades superficiais diferem-se das volumétricas em razão a maior energia livre da região superficial. Partindo do princípio que os átomos do interior completam todas suas ligações, os átomos da superfície apresentam menor número de átomos vizinhos, ou seja, não completam todas suas interações^[2] (figura 2). Em cristais com denso empacotamento, um átomo do interior está ligado a outros 12 átomos, entretanto, os átomos superficiais ligam-se com apenas 9 átomos, estando com 75% da sua energia estabilizada. Essa condição proporciona na região superficial um excesso de energia e a soma das mesmas torna-se uma propriedade termodinâmica conhecida como energia livre superficial. Essa energia em excesso precisa ser minimizada, portanto a energia livre superficial torna-se força motriz para a realização de fenômenos de superfície como molhabilidade e adesão.

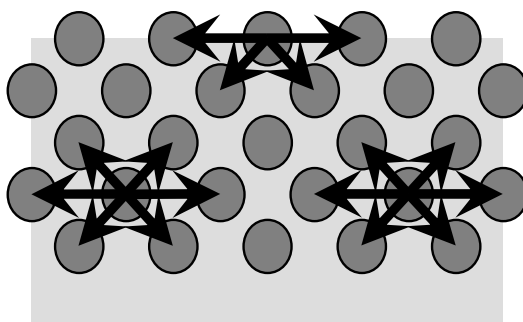


Figura 2 – Menor número de coordenação dos átomos da superfície.

Um grande número de fenômenos é atribuído à energia livre superficial, como por exemplo: i) a tendência de gotas líquidas se estabilizarem na forma esférica para minimizar a área superficial; ii) pequenas gotas aglomerarem-se em gotas maiores a fim de limitar a relação superfície/volume e iii) na sinterização, processo no qual sob altas temperaturas, pequenas partículas formam um único corpo para reduzir da energia livre do sistema.

A definição da energia livre superficial foi proposta por Willard Gibbs em 1880. Segundo Gibbs essa propriedade pode ser definida em termos da energia livre de Gibbs, de acordo com as equações 1 e 2.

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (\text{mN/m}) \quad (2)$$

Outra propriedade relacionada com a superfície dos materiais, principalmente a líquidos é a tensão superficial. Definida anteriormente à energia livre superficial, essa propriedade baseia-se em conceitos mecânicos e apresenta duas diferentes abordagens.

A primeira exposição da tensão superficial remetia à força que age em todas as direções sob um plano tangente à interface entre dois fluidos. Suponha um filme líquido estendido sem atrito por uma força F em uma armação de arame com um lado móvel (figura 3). Ao retirar a força F , a tendência do filme é reduzir espontaneamente sua área. A redução é ocasionada pela tensão superficial, ou seja, uma força (F) por unidade de comprimento (l) que atua paralelamente a superfície do filme (equação 3) ^[21].

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (\text{mN/m}) \quad (3)$$

Na segunda abordagem, a tensão superficial ganha uma definição mecânica mais apurada, baseada em energia. Ao voltar a figura 3, a força F atuante na extremidade do filme provoca um deslocamento dx e em consequência um trabalho dW ($dW = Fdx$). De maneira oposta, existe a atuação de uma força contrária (γ) a extensão da área do filme (dA), portanto:

$$Fdx = \gamma.l.dx = dW = \gamma.dA \rightarrow \gamma = \frac{dW}{dA} \quad (\text{mJ/m}^2) \quad (4)$$

Por este ponto de vista, a tensão superficial torna-se uma grandeza de energia por unidade de área (mJ/m^2) e pode ser interpretada como a energia (trabalho dW) que deve ser aplicada para aumentar a área superficial ^[21].

Portanto a tensão superficial pode ser explicada por conceitos mecânicos de força e energia com equivalência nas unidades, visto que $\text{mN/m} = \text{mJ/m}^2$. Posteriormente nos estudos de Gibbs, a energia necessária para realizar o trabalho requerido para mover a área do filme recebeu definições em termos de energia livre de Gibbs e a tensão superficial também ganhou atributos termodinâmicos (equações 1 e 2).

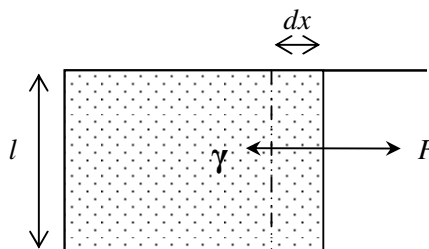


Figura 3 – Filme líquido sendo estendido em uma armação de arame.

A tensão superficial apresenta a mesma ordem de magnitude da energia livre superficial, ocorrendo, no entanto diferenciações em suas definições mecânicas e termodinâmicas. Em razão a igualdade de grandezas, tensão superficial e energia livre de superfície são tratadas como propriedades equivalentes, entretanto essa analogia concorda para líquidos e diverge para sólidos. Pensar em tensão superficial remete a força por unidade de comprimento e isso significa deformação na superfície. Em substâncias líquidas, a mobilidade atômica é maior e com o aumento da área superficial ocorre à manutenção das características superficiais em razão a vinda de átomos do interior à superfície. Em sólidos, a mobilidade atômica é menor e o aumento da área superficial acabaria sendo interpretado como deformação plástica ^[2].

A palavra superfície é generalizada como sendo aquilo que está exposto ao ar e pode ser visto e tocado ^[22]. Do ponto de vista teórico, o termo superfície se refere à fase exposta ao vácuo, ou seja, sem contato com outra fase ^[4]. A definição teórica não se adapta quando existe contato direto entre duas ou mais fases, como por exemplo, entre líquidos imiscíveis, sólidos e líquidos e sólidos com diferentes composições químicas. Portanto, entre duas superfícies em contato existe uma região chamada de interface.

A região interfacial apresenta ordem micro e nanométrica, caracterizando-se pela transição contínua das propriedades entre as fases (figura 4). Ela é considerada uma região de instabilidade termodinâmica, devido principalmente ao efeito da energia livre superficial das fases presentes. Por esse motivo, é na região interfacial onde ocorrem os fenômenos termodinâmicos de superfície tais como molhabilidade e adesão.

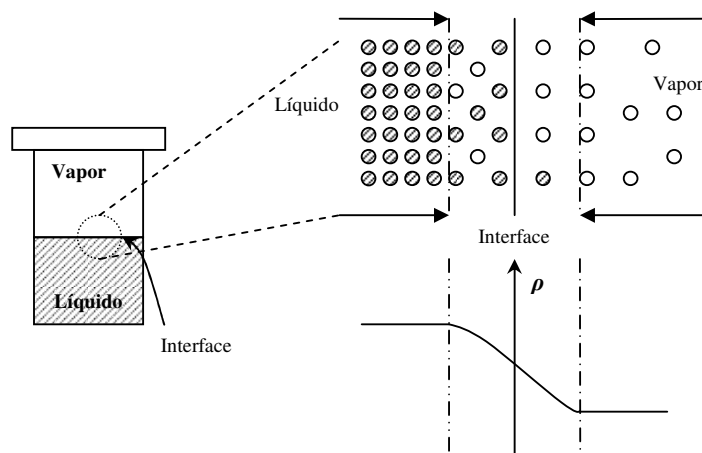


Figura 4 – Densidade das moléculas na interface entre as fases líquido e vapor.

O caráter da interface formada entre duas superfícies é dependente da natureza física e química de cada fase ^[4]. Interações físicas estão sempre presentes e podem ser classificadas como forças de van der Waals, caracterizando-se por orientações da nuvem eletrônica de moléculas e com energia de ligação entre 1 e 10 kcal/mol. Fazem parte desse grupo as forças de London (forças de dispersão), forças de Keesom (forças de dipolo-dipolo) e forças de Debye (forças de dipolo-dipolo induzido).

As forças de London estão presentes em moléculas apolares como resultado da oscilação natural das nuvens eletrônicas de moléculas, induzindo oscilações sincronizadas em moléculas vizinhas, o que resulta em dipolos temporários ^[4]. As forças de London destacam-se por serem de longo alcance, exercendo um importante papel nos fenômenos de superfície como molhabilidade e adesão ^[23]. Em razão das moléculas polares possuírem dipolos permanentes, a aproximação entre ambas resulta em uma interação eletrostática conhecida como dipolo-dipolo ^[4]. Essa força não possui caráter de alinhar moléculas, porém existe uma peculiaridade que ocorre quando o átomo de hidrogênio está ligado a átomos de oxigênio, nitrogênio ou flúor. Tais ligações são conhecidas como pontes de hidrogênio, são usualmente extensas e resultam em intensas forças atrativas as quais podem alinhar-se com moléculas vizinhas ^[24]. A terceira interação de van der Waals foi proposta por Debye e é conhecida como dipolo-dipolo induzido. Ela ocorre quando uma molécula detentora de dipolo permanente interage com uma molécula apolar a qual não possui dipolo permanente, gerando uma polarização molecular ^[4].

Interações químicas podem surgir sempre que existe a possibilidade da doação de um próton ou quando um par de elétrons pode ser compartilhado entre moléculas vizinhas ou grupos funcionais, levando a formação de complexos ou adutos. Esses tipos de interações são

conhecidas como ácido-base ^[4]. A visão clássica de ácidos e bases foi proposta em 1887 por Arrhenius e estava fundamentada na teoria de dissociação iônica, afirmando que determinadas substâncias quando dissolvidas em água promovem a origem a íons positivos e negativos. Dessa forma, Arrhenius definiu que compostos ácidos são assim classificados quando liberam íons H^+ e básicos quando liberam íons OH^- ^[4].

Em 1923 de maneira independente, Brønsted e Lowry sugeriram uma explicação mais ampla e genérica para ácidos e bases, a chamada definição protônica. Ela descreve um ácido como toda substância (molécula ou íon) capaz de liberar um próton (H^+) e uma base como toda substância capaz de receber um próton ^[4]. No mesmo ano que Brønsted e Lowry expuseram a definição protônica, Lewis apresentou a definição eletrônica, a qual é uma interpretação ainda mais abrangente para ácidos e bases. Lewis classificou os ácidos como espécies capazes de receberem pares de elétrons e bases como espécies susceptíveis a doarem pares de elétrons, formando ligações químicas primárias. A reação entre um ácido e uma base de Lewis sempre dá origem a formação de uma ligação covalente ^[4]. O exemplo clássico de interação ácido-base de Lewis são as pontes de hidrogênio. Outro exemplo são as ligações π associadas com duplas ligações, aonde um elétron da nuvem π se coordena com substâncias receptoras de elétrons (ácidos) ^[4].

A definição de Lewis abrange as exposições de Bronsted-Lowry e Arrhenius, portanto sendo a mais aceita ^[4]. Torna-se conveniente utilizar o modelo de Brønsted quando o líquido molhante está em solução aquosa e o modelo de Lewis para o resto dos casos ^[4].

Em virtude da diversidade de forças físicas e químicas na superfície dos materiais, distintas interfaces podem ser formadas e pesquisadores vêm desenvolvendo teorias e modelos para melhor compreensão. Uma revisão cronológica será descrita para compreender as teorias propostas e a direção que elas seguiram. O primeiro estudo com modelos matemáticos de interface foi realizado por Berthelot propondo que a energia livre interfacial entre duas superfícies (i e j) é expressa em termos da média geométrica (equação 5) ^[25 apud 4].

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i\gamma_j} \quad (5)$$

Em 1962, Fowkes ^[26] sugere que a energia livre superficial é uma soma das componentes resultantes das diferentes interações moleculares. Segundo Fowkes, os materiais possuem uma parcela de energia livre superficial oriunda de interações dispersivas (d) (forças de London) e outra parcela de interações não dispersivas (h) (forças de Debye e Keesom).

Com isso, a energia livre superficial total (γ^T) torna-se a soma destas componentes (equação 6). Outra afirmação de Fowkes era que a interação entre duas superfícies devia-se somente a forças dispersivas, sendo mensurada a partir da média geométrica (equação 7). O modelo de Fowkes é somente válido para superfícies apolares.

$$\gamma_i^T = \gamma_i^d + \gamma_i^h \quad (6)$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} \quad (7)$$

Em 1969, Owens e Wendt ^[27] estenderam a relação de Fowkes adicionando as ligações de hidrogênio no mesmo grupo das ligações de Keesom e Debye, renomeado a componente não dispersiva para componente polar (p) (equação 8). Eles assumiram que a interação entre duas superfícies ocorre somente entre forças de mesma natureza e também é influenciada pela componente polar (equação 9). O modelo de Owens-Wendt (OW) é considerado universal.

$$\gamma_i^T = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (8)$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}) \quad (9)$$

Em 1971, Wu ^[28] propõe que a interação entre duas superfícies, quando uma delas possui baixa energia livre superficial é melhor descrita em função da média harmônica (equação 10). O modelo de Wu é o mais indicado para superfícies poliméricas de baixa energia livre superficial.

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 4 \left[\frac{\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \right] \quad (10)$$

Em 1986 van Oss e colaboradores apresentaram uma nova teoria denominada Lifshitz-van der Waals/Ácido-Base ^[23]. Neste modelo, a energia livre superficial total é a soma das componentes físicas e químicas (equação 11). A parcela física é oriunda das ligações de Lifshitz-van der Waals (LW), representadas por forças de London, Debye e Keesom (equação

12) e a contribuição química é proveniente de interações ácido-base (AB) de Brönsted/Lowry e Lewis (equação 13). Com relação à interação interfacial, a componente física do material i (γ_i^{LW}) interage com a componente física do material j (γ_j^{LW}) e a contribuinte química da substância i com a contribuinte química da substância j , sendo que a base i (γ_i^-) interage com o ácido j (γ_j^+) e o ácido i (γ_i^+) com a base j (γ_j^-) (equação 14). O modelo de van Oss é muito utilizado para sistemas biológicos.

$$\gamma_i^T = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (11)$$

$$\gamma_i^{LW} = \gamma_i^{London} + \gamma_i^{Keesom} + \gamma_i^{Debye} \quad (12)$$

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+} \quad (13)$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}) \quad (14)$$

Entre os modelos apresentados existe uma aproximação numérica das componentes dispersiva com LW e polar com ácido-base.

3.3 Molhabilidade

Molhabilidade refere-se à manifestação macroscópica da interação molecular entre líquidos e sólidos ^[4]. Ela resulta do balanço energético entre as forças coesivas do líquido W_c (equação 15) e as forças adesivas sólido/líquido W_a (equação 16). A resultante dessa competição é o ângulo de contato e segundo Thomas Young ^[29 apud 4] trata-se de um equilíbrio de forças, na direção horizontal, das tensões interfaciais das fases envolvidas (sólido, líquido e vapor). Esse equilíbrio de tensões pode ser visualizado na figura 5 e matematicamente representado pela equação 17.

$$W_c = 2\gamma_L \quad (15)$$

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S + \gamma_{S/L} \quad (16)$$

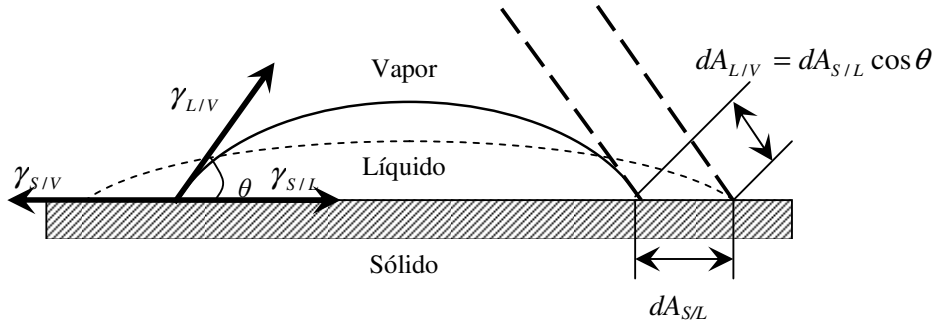


Figura 5 – Tensões e o ângulo de contato gerado entre as três fases (S/L/V), assim como os argumentos geométricos da equação de Young.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{S/V} - \gamma_{S/L}}{\gamma_{L/V}} \quad (17)$$

A equação de Young foi deduzida através de conceitos mecânicos, portanto baseada em tensões superficiais. No entanto Gibbs aplicou conceitos termodinâmicos para provar que a estabilidade entre as fases sólido, líquido e vapor era também descrita em termos de energia livre de superfície.

Considerando a soma de todas as variações da função de Helmholtz (F) em cada fase e regiões interfaciais do sistema S/L/V, tem-se:

$$dF = dF_V + dF_L + dF_S + dF_{L/V} + dF_{S/L} + dF_{S/V} \quad (18)$$

A função de Helmholtz para uma interface difere-se da função para fase, de acordo com as equações 19 e 20.

$$dF_{i/j} = -S_{i/j}dT + \mu dN_{i/j} + \gamma dA \quad (19)$$

$$dF = -SdT + \mu dN + PdV \quad (20)$$

Considerando que número de mols permanece constante em todo o sistema, μ constante ao longo de toda a fase e dT e $dV = 0$, a equação 18 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$dF = \gamma_{L/V}dA_{L/V} + \gamma_{S/L}dA_{S/L} + \gamma_{S/V}dA_{S/V} \quad (21)$$

Geometricamente $dA_{S/L} = -dA_{S/V}$ e para uma gota na forma de calota esférica $dA_{L/V} = dA_{S/L} \cos \theta$ (figura 5). Substituindo tais considerações na equação 21 tem-se:

$$dF = (-\gamma_{S/V} + \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \cos \theta) dA_{S/L} \quad (22)$$

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a variação da energia livre de Helmholtz deve ser mínima com relação à área sólido/líquido ($\partial F / \partial A_{S/L} = 0$). Portanto, através da equação 23 torna-se possível obter a equação de Young pela termodinâmica.

$$\frac{\partial F}{\partial A_{S/L}} = (-\gamma_{S/V} + \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \cos \theta) = 0 \quad (23)$$

Existem duas condições de molhamento: o molhamento total e o molhamento parcial^[29]. O parâmetro que distingue esse regime é conhecido como parâmetro de espalhamento S (*spreading parameter*), neste trabalho simbolizado como S^* para não gerar confusão com o símbolo S da entropia. O parâmetro de espalhamento é definido termodinamicamente como uma competição entre o trabalho de coesão do líquido (equação 15) e trabalho de adesão sólido/líquido (equação 16), resultando na equação 24.

$$S^* = W_a - W_c \quad (24)$$

Quando o trabalho de adesão supera o trabalho de coesão, o coeficiente S^* torna-se positivo, o ângulo de contato atinge valor zero e o molhamento é total. Caso o trabalho de coesão do líquido for maior que o trabalho de adesão sólido/líquido, o parâmetro S^* torna-se negativo e macroscopicamente visualiza-se uma gota formando um ângulo θ com a superfície sólida, fenômeno conhecido como molhamento parcial (figura 6). O valor θ divide o molhamento parcial em duas novas classes: líquido molhante (θ inferior a 90°) e líquido não molhante (θ superior a 90°). Através desse limiar do ângulo de contato, os materiais sólidos recebem uma classificação pertinente ao líquido que está em contato direto com sua superfície. Em situações onde a água é o líquido atuante, as superfícies são classificadas como hidrofílicas se o ângulo de contato é inferior a 90° e hidrofóbicas para valores superiores a 90° . O mesmo raciocínio pode ser elaborado para óleos, citando-as como superfícies oleofílicas e oleofóbicas. Entretanto, devido a sua baixa tensão superficial e maior

viscosidade, óleos tendem a se espalharem mais do que a água em superfícies sólidas. Portanto, não se encontram na literatura definições exatas para o ângulo de contato que especifica a alteração do regime molhante para não molhante aos óleos ^[31].

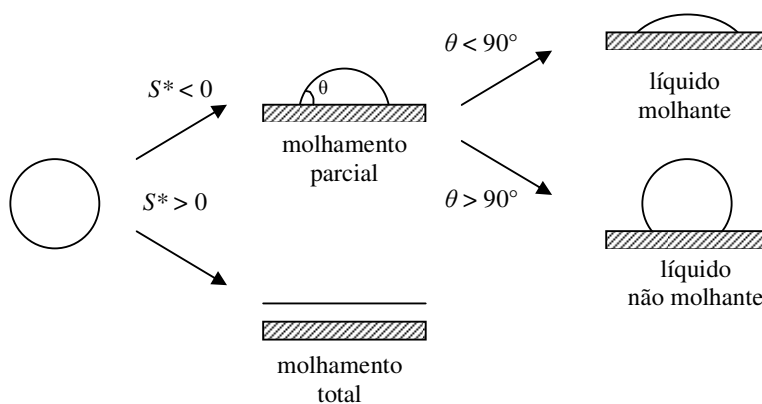


Figura 6– Condições de molhamento.

Superfícies que apresentam molhamento total com a água ou óleos ($\theta \approx 0^\circ$) recebem o nome de super-hidrofílicas e super oleofílicas. Situações inversas, ou seja, ângulos de contato entre 150° e 180° nomeiam tais superfícies como super-hidrofóbicas e super oleofóbicas. A obtenção de superfícies super-repelentes a líquidos é somente possível através do sinergismo entre baixíssima energia livre superficial e morfologia específica da superfície, visto que o efeito isolado da energia livre produz θ de no máximo 120° ^[30]. Na figura 7 pode-se visualizar uma imagem de gotas apresentando ângulos de 180° , fenômeno conhecido como efeito lótus.

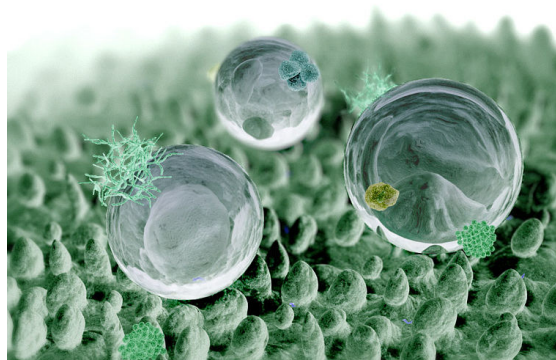


Figura 7 – Sinergismo entre rugosidade específica e baixa energia livre superficial, evidenciando super-repелência a água.

A molhabilidade é um fenômeno diretamente influenciado pela energia livre superficial e a chave para o desenvolvimento de materiais com molhabilidades específicas está no seu conhecimento. Pode-se citar como exemplo, o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas, as quais devem apresentar reduzida componente polar, uma vez que a água é um líquido basicamente polar. Em contra partida, os óleos manifestam caráter dispersivo dominante, portanto superfícies oleofóbicas devem apresentar mínimo comportamento dispersivo.

Superfícies hidrofóbicas e oleofóbicas podem ser encontradas em diversas aplicações tais como: pára-brisas hidrofóbicos que melhoram a visibilidade dos motoristas em dias chuvosos, superfícies que não absorvem umidade impedindo a proliferação de microorganismos, roupas esportivas que diminuem o atrito à água, tecidos resistentes a manchas, revestimentos protetores a marcas de dedo e como barreiras para a migração de óleo em anéis de vedação (figura 8).

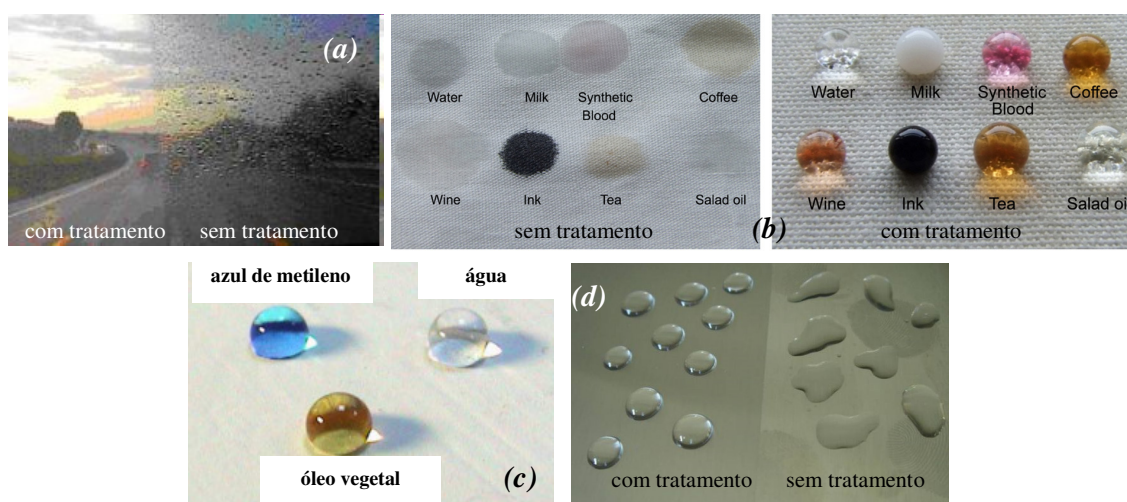


Figura 8 – Exemplos de materiais com baixa molhabilidade a líquidos. Pára-brisa hidrofóbico (a), tecido resistente a manchas (b), superfície repelente a líquidos polares e apolares (c) e superfície resistente a marcas de dedo.

3.4 Adesão

Adesão refere-se a união permanente entre dois corpos através do contato de suas superfícies ^[21]. Quatro diferentes mecanismos são atribuídos como os responsáveis pelo fenômeno de adesão: difusão, eletrostático, mecânico e termodinâmico. Dentre esses, os dois últimos são os principais contribuintes para a realização desse fenômeno ^[32].

A adesão mecânica é gerada pelas reentrâncias superficiais como poros e ranhuras, proporcionando um chaveamento mecânico, dificultando assim o rompimento da interface. A

adesão termodinâmica decorre das forças moleculares atuantes na superfície, apresentando relação direta com a energia livre superficial. Em razão a influência dessa propriedade, modelos que relacionassem adesão com energia livre superficial foram desenvolvidos. Dupré apresentou em 1869 o trabalho de adesão termodinâmico W_a , (equação 16), tornando possível mensurar a energia necessária para desfazer a interface entre duas superfícies, baseado nas forças superficiais ^[33 apud 4]. Com o desenvolvimento dos modelos de OW, Wu e van Oss, o modelo de Dupré foi adaptado possibilitando compreender a adesividade entre superfícies em razão as componentes da energia livre superficial presentes em de cada fase (equações 25, 26 e 27).

$$W_{i/j} = 2(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}) \quad (25)$$

$$W_{i/j} = 4 \left[\frac{\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \right] \quad (26)$$

$$W_{i/j} = 2(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}) \quad (27)$$

A união dos fatores mecânicos e termodinâmicos na adesão pode ser expressa pela equação 28. Nessa equação, G_o compreende a energia de fratura, W_a ao trabalho de adesão termodinâmico e ψ um termo relacionado a outras formas de energia, geralmente atribuídas ao efeito mecânico. Usualmente o valor da energia de fratura (G_o) apresenta magnitude muito superior a W_a (MPa / mN/m), entretanto pequenas modificações no valor de W_a , ou seja, mudanças na energia livre superficial das fases presentes proporcionam consideráveis alterações na resistência da interface (G_o) ^[32].

$$G_o = W_a + \psi \quad (28)$$

Nos materiais compósitos objetiva-se obter uma resistente interface entre a matriz e as fibras ou partículas de reforço. A interface formada é dependente da adesão entre ambos e, portanto, matrizes poliméricas com forte efeito adesivo vêm sendo utilizadas para a fabricação de componentes nesta área. Dentre as resinas empregadas para desempenhar a função de matriz está a resina epóxi, característica por apresentar propriedades como estabilidade

térmica, resistência mecânica, resistência química e excelente adesão com as fibras de reforço^[34]. A sua adesividade deve-se a polaridade dos grupos epóxi e hidroxilas que estão presentes na estrutura (figura 9), as quais por adesão química criam uma resistente interface com as fibras^[35].

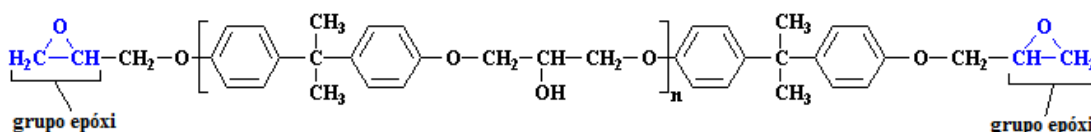


Figura 9 – Resina epóxi à base de bisfenol A.

Entretanto, a capacidade adesiva da resina epóxi acarreta na sua adesão nos moldes e ferramentais durante o processo produtivo, o que dificulta a extração, atraso na etapa de desmoldagem e prejuízo na qualidade superficial dos itens manufaturados. Uma solução para minimizar a adesão das resinas poliméricas em moldes e ferramentais é a aplicação de revestimentos antiaderentes, os quais possuem baixa energia livre de superfície e mínima rugosidade superficial.^[6, 36]

3.5 Revestimento Fluorsilano

Os silanos são materiais bifuncionais conhecidos principalmente pela capacidade de unir interfaces inorgânicas/orgânicas^[37]. Esse comportamento deve-se a estrutura dos silanos $[(RO)_3Si(CH_2)_nR']$ possuir em uma extremidade grupamentos inorgânicos quimicamente ligados a grupos hidrolisáveis (R) e na outra, um grupo orgânico funcional (R').

Em razão ao comportamento bifuncional, os silanos são muito versáteis sendo empregados como: promotores de adesão, agentes de acoplamento e na forma de revestimentos em superfícies metálicas, cerâmicas e poliméricas. Uma das razões para o desenvolvimento de revestimentos silanos para substratos metálicos deve-se a possibilidade de alterar o grupamento orgânico funcional (R') presente na sua estrutura. Essa característica produz silanos com grupos orgânicos funcionais de baixa reatividade, possibilitando o desenvolvimento de revestimentos repelentes a outras substâncias, ou até a concepção de revestimentos silanos como grupos reativos e aderentes a outros materiais.

Dentre os grupos orgânicos reativos estão os a base de epóxi (C-O-C), amina (NH₂) e vinil (-C=C), os quais se destacam em aplicações tais como: proteção à corrosão^[38] e pré-

tratamento para posterior aplicação de revestimentos poliméricos ^[39]. Atuando de forma contrária ao comportamento adesivo, estão os fluorsilanos, os quais são constituídos de grupos orgânicos funcionais a base CF_x . A presença desse grupo no revestimento silano reduz a energia livre superficial, possibilitando seu emprego em aplicações como diminuição da interação a líquidos ^[5,40] e efeito antiaderente a substâncias sólidas ^[6,15]. Conhecidos também como fluoralquilsilanos (FAS), a estrutura dos fluorsilanos $[(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3]$ ($n = 1, 3, 5, 7, \dots$) apresenta os grupos CF_x expostos a superfície externa e o grupamento hidrolisável $(\text{RO})_3\text{Si}$ - orientado para o substrato a ser modificado (figura 10a).

O flúor é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica e quando ligado ao átomo de carbono forma a ligação mais estável da química orgânica ($130 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ^[41]. A reduzida energia livre superficial dos grupos CF_x decorre da ausência de elétrons livres e forte energia de ligação que o flúor realiza com o carbono, tornando-a dificilmente polarizada e repelente a ligações de hidrogênio e interações dispersivas ^[14]. A estável ligação C-F classifica os materiais constituídos de grupos CF_x como os de menor energia livre superficial na engenharia (tabela 1), com o valor desta propriedade decrescendo em função do número de átomos de flúor ligados ao carbono ($\text{CF}_3 < \text{CF}_2 < \text{CF}$). O menor valor de energia livre superficial (6 mN/m) é encontrado no grupo CF_3 , em razão ao forte empacotamento hexagonal deste grupo.

Na literatura encontram-se estudos caracterizando superfícies revestidas com fluorilanos. Critchlow *et al.* (2006) ^[6] obtiveram $7,9 \text{ mN/m}$ de energia livre superficial para filmes de fluorsilanos depositados em superfícies metálicas. Em outro trabalho com fluorsilanos comerciais, Giessler, Just e Störger (2005) ^[5] mensuraram 14 mN/m , nos quais $11,1 \text{ mN/m}$ eram da componente dispersiva e $1,9 \text{ mN/m}$ da parte polar. Outros estudos visando avaliar a hidrofobicidade dos fluorsilanos calcularam ângulos de contato entre 100° e 119° ^[5,6,43-45]. Dois trabalhos com molhabilidade a óleos também foram encontrados, um para o polidimetilsiloxano (PDMS) apresentando ângulo de 68° ^[46] e outro com n-hexadecano expondo θ igual a 65° ^[5]. Entretanto, a maioria dos estudos com fluorsilanos visa o uso deste revestimento em aplicações de super-repelência a água (θ acima de 150°). Com relação ao efeito antiaderente dos fluorsilanos, estudos revelam sua capacidade não adesiva a substâncias sólidas, dentre eles alimentos ^[15] e resinas poliméricas ^[6].

Outro aspecto interessante dos fluorsilanos é a baixa energia livre superficial tanto polar como dispersiva. Essa característica torna o fluorsilano um revestimento apto a exercer comutativamente o comportamento hidrofóbico e oleofóbico, visto que água e óleos possuem ligações químicas diferenciadas.

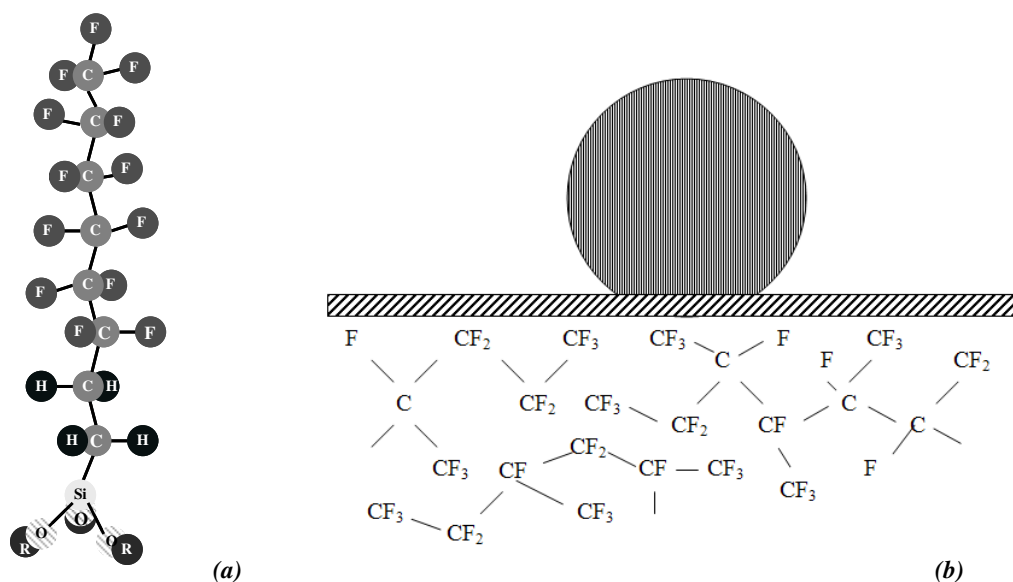


Figura 10 – Molécula de um fluorsilano $[(RO)_3Si(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]$ (FAS13) (a). Representação dos grupos CF_x expostos na superfície atuando como repelente a líquidos (b).

Tabela 2 – Energia livre superficial de grupos halogênicos e hidrocarbonetos ^[42].

| Grupo | Energia Livre Superficial (mN/m) |
|---------------|----------------------------------|
| $-CH_2-CH_2-$ | 31 |
| $-CH_3$ | 22-24 |
| $-CHCl-CH_2-$ | 39 |
| $-CHF-CH_2-$ | 28 |
| $-CF_2-CF_2-$ | 18 |
| $-CHF_2-$ | 15 |
| $-CF_3$ | 6 |

O mecanismo de adesão dos fluorsilanos em superfícies metálicas decorre da hidrólise do grupo $(OR)_3Si-$, gerando assim grupos silanóis ($Si-OH$) que posteriormente adsorverão na superfície metálica reagindo por ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes no metal. Por conseguinte, ocorre reação de condensação, formação de ligações covalentes $Me-O-Si$ e $Si-O-Si$ e a cura do revestimento no substrato metálico (figura 11). Os grupos CF_x ficam expostos para a superfície externa, exercendo a função repelente a substâncias que entram em contato com o revestimento.

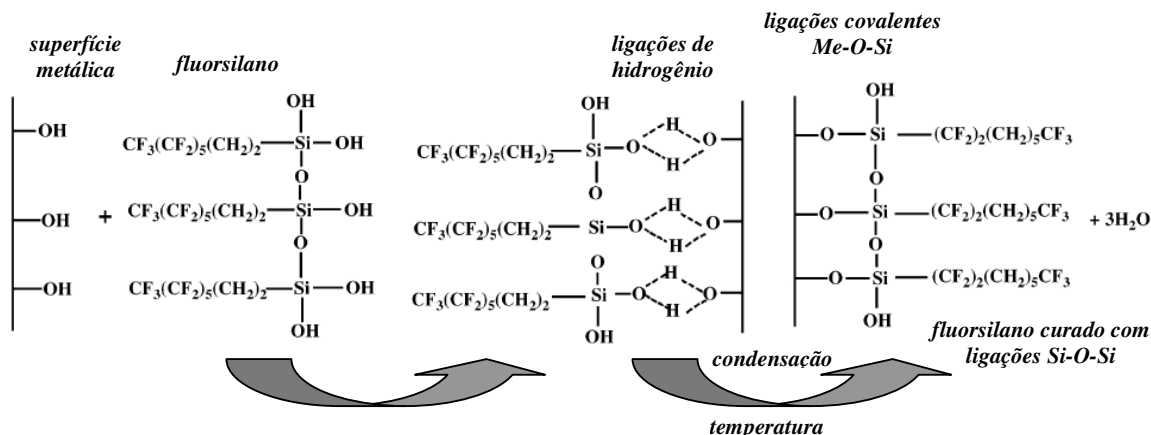


Figura 11 – Sistema reacional do fluorsilano em superfícies metálicas ^[6].

3.6 Aço inoxidável

O aço inoxidável foi inventado há quase 100 anos atrás e seu consumo mostra um crescimento de aproximadamente 5% ao ano ^[47]. O aumento da demanda deve-se a sua versatilidade de aplicação devido a sua excelente resistência à corrosão aliada a resistência mecânica. Aplicações utilizando aço inoxidável são encontradas na indústria alimentícia, mecânica, biomédica, marinha, química, entre outras. Entretanto, existem situações nas quais o aço inoxidável carece melhor desempenho superficial e uma alternativa tem sido a deposição de revestimentos específicos. Uma das limitações é a afinidade a água e óleos e também a adesão de resinas poliméricas em moldes manufaturados deste metal. Podem-se encontrar estudos visando alterações no comportamento molhante e adesivo do aço inoxidável em: dutos oleofóbicos para redução do atrito no transporte de petróleo ^[48], componentes hidrofóbicos que evitam o acúmulo de água e assim proliferação de microorganismos ^[49] e também em moldes antiaderentes a resinas poliméricas com a finalidade de reduzir o tempo de desmoldagem dos produtos processados ^[6,18].

O comportamento anticorrosivo do aço inoxidável deve-se a formação de uma camada superficial de óxido de cromo que impede a penetração do oxigênio para o interior do metal. Estudos realizados por Takeda *et al.* (1998) ^[50] demonstraram que o óxido de cromo (CrO_x) possui diversas espécies de oxidação, interagindo facilmente com oxigênio e hidroxilas. Outros trabalhos ^[47,51-52] revelaram a partir de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), que a superfície do aço inoxidável pode ser predominantemente composta de hidróxidos unidos ao óxido de cromo (figura 12 e tabela 2).

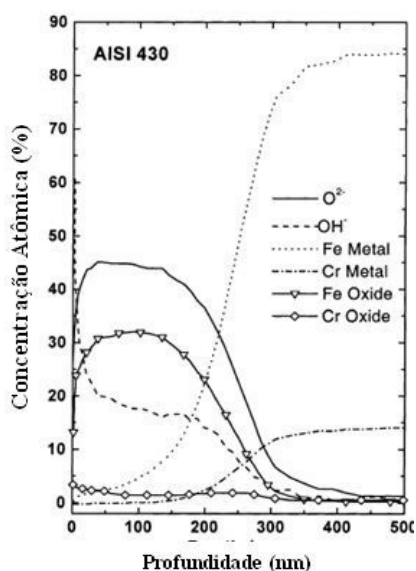


Figura 12 - Espectro de XPS do aço inoxidável 430 ^[51].

Tabela 2 – Distribuição percentual por XPS do cromo na superfície do aço inoxidável 430 ^[47].

| Espécie | (%) |
|---|-------|
| Cr | 13,73 |
| Cr ₂ O ₃ | 25,36 |
| Cr(OH) ₃ | 44,65 |
| Cr ⁺⁶ (CrO ₄ ⁻² e/ ou CrO ₃) | 16,26 |

As hidroxilas presentes na superfície metálica são responsáveis pelo mecanismo de adesão com o revestimento fluorsilano (figura 11). Entretanto, Takeda e colaboradores comprovaram que quanto maior a quantidade de hidroxilas, maior a adsorção de substâncias orgânicas. Esse fato explica porque a superfície do aço inoxidável é facilmente contaminada por substâncias orgânicas as quais recobrem os hidróxidos metálicos e alteram a reatividade superficial, prejudicando a adesão com revestimentos. Esse fenômeno tem ocasionado a procura por métodos eficientes de limpeza superficial, a fim de reduzir o efeito do filme contaminante.

Segundo Mantel e Wightman (1994) ^[19], que estudaram diversos tratamentos de limpeza para o aço inoxidável, a espessura do filme contaminante influencia diretamente na energia livre superficial do metal (figura 13). Estes pesquisadores elaboraram uma equação que relaciona a energia livre superficial do aço inoxidável em função da espessura do filme contaminante (equação 29). De acordo com suas pesquisas, na medida em que aumenta a espessura do filme orgânico, diminui o efeito dos óxidos e hidróxidos da camada passiva, resultando na menor energia livre superficial e molhabilidade da superfície metálica.

Em outros trabalhos objetivando limpar superficialmente o aço inoxidável foram empregados plasma de argônio ^[53] e solução piranha ^[54]. Após os tratamentos de limpeza, foi possível detectar a redução do percentual de carbono e também aumento do teor de cromo, ferro e oxigênio (tabela 3). Essas duas repostas são proporcionais à redução da espessura do filme contaminante, pois se detectou menos carbono do filme e mais elementos da camada passiva do metal.

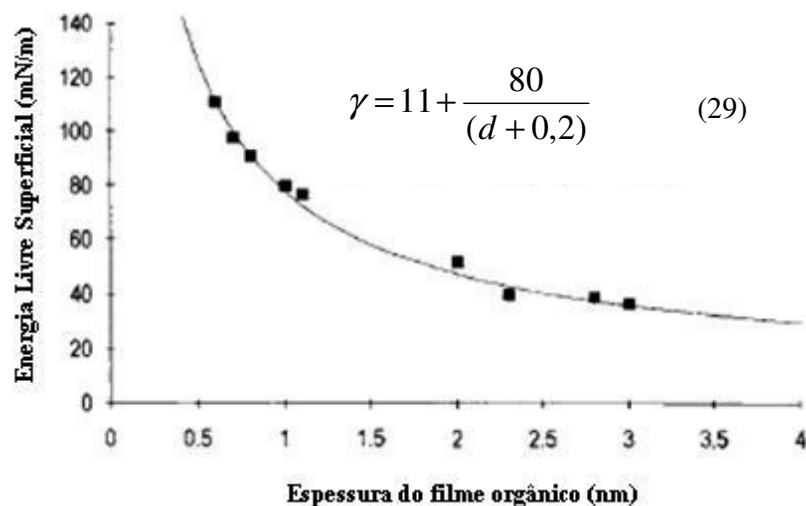


Figura 13 – Gráfico e equação proposta por Mantel e Wightman (1994), relacionando energia livre superficial do aço inoxidável e espessura do filme contaminante (d) ^[19].

Tabela 3 - Resultados de XPS para superfícies limpas por plasma de Ar e solução piranha.

| Condição de Limpeza | C(%) | O(%) | Cr(%) | Fe(%) | Espessura do filme orgânico |
|-------------------------------------|------|------|-------|-------|-----------------------------|
| Água ^[53] | 68,0 | 25,0 | 3,0 | 4,0 | 3,0 nm |
| Água + Plasma de Ar ^[53] | 18,5 | 56 | 9,0 | 16,5 | 0,7 nm |
| Solventes Orgânicos ^[54] | 36,3 | 49,8 | 4,2 | 2,9 | - |
| Solução Piranha ^[54] | 24,8 | 55,2 | 8,9 | 25 | - |

A molhabilidade a água tem se tornado uma técnica eficaz para avaliar limpeza superficial do aço inoxidável ^[19]. Em razão ao comportamento predominantemente polar, a água interage de maneira atrativa aos hidróxidos e óxidos metálicos e de forma repelente a substâncias orgânicas. Portanto, quanto maior a hidrofilicidade da superfície metálica, menor a quantidade de compostos orgânicos e, por conseguinte, maior o grau de limpeza superficial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho está dividido em três etapas, conforme o fluxograma ilustrado figura 14. Inicialmente foi realizada a limpeza superficial no aço inoxidável a fim de garantir uma superfície limpa e reativa ao revestimento silano. Posteriormente foi depositado o revestimento e algumas caracterizações físico-químicas foram empregadas tanto antes como após a deposição. Por final, foram avaliadas as aplicações tecnológicas do revestimento como molhabilidade a óleos e água e antiaderência a resina epóxi.

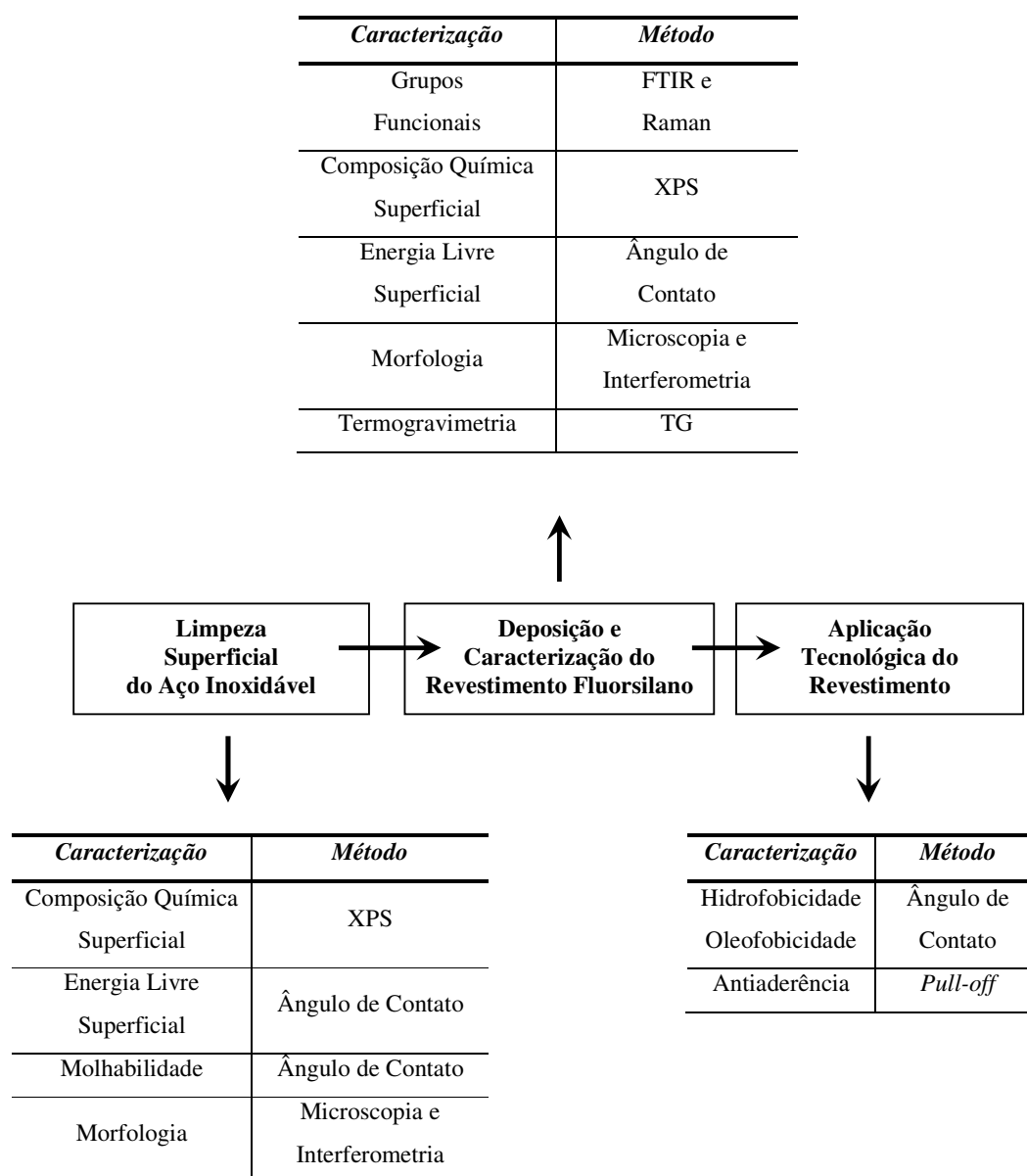


Figura 14 – Fluxograma experimental do trabalho.

4.1 Materiais

Acetona PA 99,5% (Nuclear), ácido sulfúrico PA 98% (Nuclear), peróxido de hidrogênio PA 130 vol (Nuclear), gás argônio 99,998% e gás hidrogênio 99,995%, ambos da White Martins.

4.1.1 Aço Inoxidável

O aço inoxidável escolhido para este trabalho foi o ferrítico AISI 430 (Acesita). Foram adquiridas chapas com espessura de 0,40 mm, acabamento superficial classificado como polido e protegidas por um filme polimérico. A escolha por uma superfície metálica com mínima rugosidade deve-se a intenção de restringir o fenômeno de adesão por efeito mecânico e inibir alterações na molhabilidade devido às irregularidades da superfície. A composição química desta classe de aços inoxidáveis está mostrada na tabela 4.

Tabela 4 – Composição química (% em massa) do aço inoxidável AISI 430.

| <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>P</i> | <i>Cr</i> |
|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 0,12 | 1,25 | 1,00 | 0,04 | 16-18 |

4.1.2 Revestimento

O revestimento depositado na superfície do aço inoxidável consiste em um sistema híbrido de silanos. O sistema é composto de dois materiais; um *primer* responsável por aderir na superfície metálica e o fluorsilano encarregado em reduzir a energia livre da superfície externa. O revestimento é conhecido comercialmente como SIVO[®] SOL e foi gentilmente cedido pela Degussa. Por tratar-se de um material protegido por patentes, algumas observações sobre o mesmo não foram fornecidas. Uma descrição sobre os dois componentes, baseada nas informações do catálogo do fornecedor será realizada.

O *primer* (Dynasylan[®] SIVO 110) define-se como um sistema sol-gel de silanóis reativos e nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos epóxi. A sua principal função é atuar como revestimento silano intermediário entre o metal e o fluorsilano. Os *primers* destacam-se por serem materiais com excelente adesão a substratos, característica atribuída aos silanóis, os quais após reação de condensação com as hidroxilas da superfície metálica formam ligações covalentes com os átomos de oxigênio (Me-O-Si). Os silanóis também são

responsáveis pela formação de uma rede tridimensional estável com as unidades monoméricas do *primer*. A presença de nanopartículas funcionalizadas de SiO₂ confere excelente resistência ao desgaste. Durante a cura, as partículas são alinhadas dentro da rede tridimensional, formando ligações covalentes com a rede.

O fluorsilano (Dynasylan[®] SIVO 112) é definido como um siloxano oligomérico que contem reativos silanóis e funções CF_x. A presença dos silanóis é responsável pela formação de ligações covalentes com os silanóis do *primer* criando uma interface covalente entre os dois componentes. Os grupos fluorados ficam expostos à superfície externa, sendo responsáveis pela baixa energia livre superficial do revestimento.

4.2 Métodos Experimentais

4.2.1 Limpeza Superficial do Aço Inoxidável

Neste trabalho foram realizados três diferentes tratamentos de limpeza: acetona, solução piranha e plasma Ar/H₂. A limpeza com acetona pode ser considerada padrão e as outras duas, alternativas para melhorar a qualidade da limpeza superficial do aço inoxidável.

- *Acetona*

Após a retirada do filme polimérico protetor, as amostras foram lavadas manualmente em acetona com a intenção de remover o adesivo deixado pelo filme. Na sequência, elas foram lavadas de maneira manual em detergente neutro, seguidas de banho ultra-sônico em água destilada (10 minutos) e banho ultra-sônico em acetona (10 minutos). Posteriormente, as amostras foram armazenadas no vácuo. Esta limpeza tem como principal objetivo eliminar os resíduos oriundos do filme protetor e do processo de fabricação do aço, excluindo desta maneira, substâncias que não são características da superfície do aço inoxidável. O mesmo procedimento também foi realizado anteriormente aos demais tratamentos de limpeza (solução piranha e plasma).

- *Solução Piranha*

Essa solução consiste na reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido sulfúrico, a qual libera átomos de oxigênio altamente reativos que atacam ligações C-C, tornando possível a limpeza superficial por meio de ataque químico.



Neste trabalho, a proporção dos reagentes, tempo e temperatura de ataque foram determinadas após delineamento experimental (anexo A); resultando nas seguintes condições: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1), 60 minutos e 80°C. Devido à alta reatividade da reação*, o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente ao ácido sulfúrico à temperatura 0°C (figura 15a). Após uma hora de reação, o becker com a solução foi transferido a um banho de água com aquecimento controlado. Após atingir a temperatura de 80°C, as amostras foram imersas na solução por 60 minutos (figura 15b). Depois do tratamento, as chapas metálicas removidas da solução foram lavadas com água destilada e acetona por dez minutos em banho ultra-sônico, respectivamente. Finalmente, as amostras metálicas foram armazenadas sob vácuo por 24 horas.

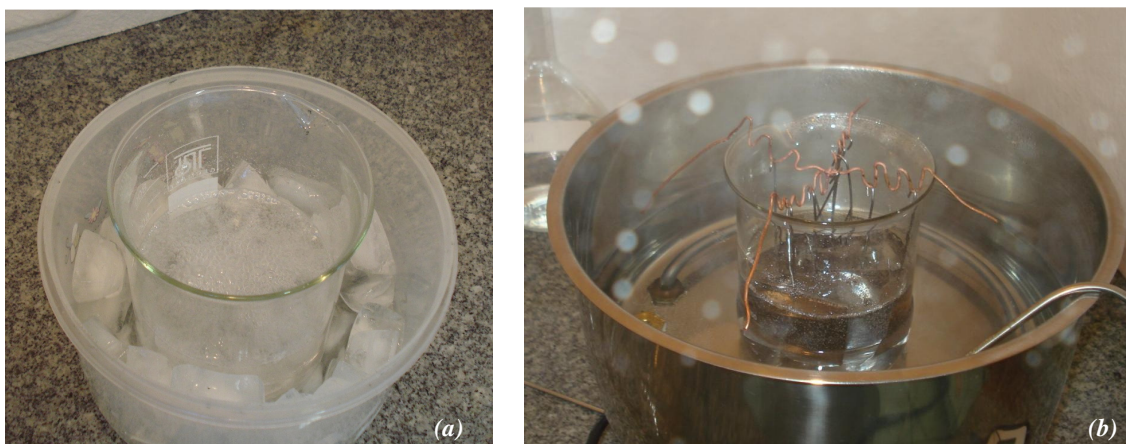


Figura 15 – Solução piranha envolvida em banho de gelo (a). Solução piranha em banho com água a 80°C, com amostras metálicas imersas (b).

- *Plasma*

Através de átomos ionizados é possível limpar a superfície do aço inoxidável [55]. A utilização do plasma como técnica para limpeza foi possível em razão a estrutura do Laboratório de Materiais (Labmat) da UFSC, o qual desenvolve estudos com plasma para diversas aplicações [56-57] e também como alternativa para limpeza de superfícies [58-59].

Neste trabalho, foi realizado um delineamento experimental com os gases argônio e hidrogênio, a fim de analisar as melhores condições para a limpeza via plasma (anexo B). A

* solução piranha é altamente exotérmica e pode atingir temperatura de 120°C. Deve ser evitado o contato da solução com solventes orgânicos, a fim de impedir explosões.

melhor condição obtida foi a mistura entre argônio e hidrogênio (1:1), com 6 minutos de ataque. Na tabela 5 estão expostos os demais parâmetros da limpeza por plasma.

Tabela 5 – Parâmetros da limpeza via plasma para Ar/H₂ (1:1).

| <i>Voltagem</i> | <i>Pressão</i> | <i>Temperatura final</i> | <i>Corrente</i> |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------|
| 500 V | 133,32 Pa (1 torr) | 60°C | 0,02 A |

Dois métodos de caracterização foram aplicados para avaliar a eficiência dos tratamentos de limpeza: molhabilidade e energia livre superficial. O aspecto morfológico das superfícies tratadas foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização das espécies químicas presentes na superfície do aço inoxidável anteriormente aos tratamentos de limpeza, ou seja, limpas com acetona foi realizada por espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

4.2.2 Deposição do Revestimento

Seguindo informações do catálogo do fornecedor, uma mistura volumétrica com 40% do *primer* (Dynasylan® SIVO 110), 40% fluorsilano (Dynasylan® SIVO 112) e 20% de água destilada foi agitada por um período de três minutos e posteriormente vazada nas superfícies de aço inoxidável. Neste trabalho, o revestimento obtido a partir da mistura do *primer* e fluorsilano foi denominado de revestimento à base de fluorsilano ou simplesmente revestimento fluorsilano.

O processo escolhido para depositar o revestimento na superfície metálica foi o vazamento. Através de uma seringa, o volume de 0,01 ml/cm² da mistura foi gotejado na superfície metálica e posteriormente espalhado com um bastão de vidro (figura 16). Para garantir uma camada uniforme, fitas adesivas foram coladas nas extremidades das amostras metálicas, a fim de conferir planicidade ao bastão de vidro assim como uma camada líquida com espessura proporcional a da fita. O filme foi depositado a temperatura ambiente e após um período de 40 minutos para evaporação da água e solventes, o revestimento foi curado a 200°C por 30 minutos.

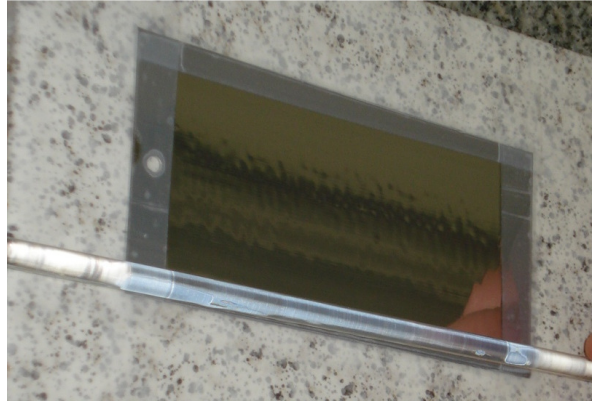


Figura 16 – Processo de deposição do revestimento utilizando um bastão de vidro.

4.3 Métodos de Caracterização

4.3.1 Energia Livre Superficial

A caracterização desta propriedade foi realizada através da técnica do ângulo de contato. O cálculo das componentes da energia livre superficial foi possível por essa técnica em razão a uma relação matemática entre a equação de Young (eq. 17) e as equações de energia livre interfacial (eq. 9, 10 e 14). Com esse arranjo, tornou-se possível obter uma relação entre componentes e ângulo de contato para os diferentes modelos teóricos de energia livre superficial, Owens-Wendt, Wu e van Oss (equações 30, 31 e 32).

$$\gamma_L (1 + \cos \theta_L) = 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \quad (30)$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta_L) = 4 \left[\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right] \quad (31)$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta_L) = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (32)$$

A tabela 6 expõe os líquidos padrões utilizados no ensaio do ângulo de contato, assim como as suas respectivas tensões superficiais. A definição da quantidade necessária de líquidos utilizados no procedimento experimental é função do número de incógnitas presentes em cada modelo de energia livre de superfície. No modelo de Owens-Wendt e Wu existem

duas incógnitas (γ_s^d e γ_s^p), o que exige o emprego de dois líquidos (água e diiodometano). Para o modelo de van Oss estão presentes três variáveis (γ_s^{LW} , γ_s^- e γ_s^+) motivo que demanda o uso de um terceiro líquido (formamida).

Tabela 6 – Características dos líquidos padrões utilizados para caracterizar a energia livre superficial.

| Líquido | γ^{total} (mN/m) | $\gamma^{d/LW}$ (mN/m) | $\gamma^{p/AB}$ (mN/m) | γ^- (mN/m) | γ^+ (mN/m) | Volume da gota (μ l) | ρ (g/cm ³) | Fornecedor |
|----------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------|------------|
| Água | 72,8 | 21,8 | 51,0 | 25,5 | 25,5 | 5,0 | 1,00 | - |
| Formamida | 58,0 | 39,0 | 19,0 | 39,6 | 2,28 | 4,0 | 1,13 | Vetec |
| Diiodometano | 50,8 | 50,8 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 3,32 | Sigma |

Para determinar os ângulos de contato foi utilizado um goniômetro Dataphysics OCA 20, monitorado por computador e dotado de uma câmera filmadora capaz de captar 25 imagens por segundo (figura 17). Através de uma micro seringa tornou-se possível dosar pequenos volumes de gotas com taxa de deposição controlada. O tempo necessário para a estabilização das gotas depositadas foi de 30 segundos, obtendo um ângulo próximo ao estático e então mensurar o ângulo direito e esquerdo para a aquisição de uma média. A dosagem ocorreu dentro de uma câmara inserida no equipamento para evitar perturbações externas às gotas. Os volumes das gotas respeitaram o comprimento capilar κ^{-1} (equação 33), a fim de evitar deformações das mesmas em razão as forças da gravidade. Desse modo, o ângulo de contato depende somente das propriedades dos materiais podendo ser classificado como uma propriedade física ^[60].

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_L}{\rho g}} \quad (33)$$

A temperatura dos ensaios foi de 20°C, a taxa de deposição das gotas igual a 0,5 μ l/s e os volumes das mesmas estão expostos na tabela 6. O ensaio foi realizado no LMPT - UFSC (Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas).

A caracterização da energia livre superficial foi realizada no revestimento fluorsilano e no aço inoxidável; e também para avaliar a eficácia dos tratamentos de limpeza superficial. Portanto, duas diferentes metodologias para a caracterização da energia livre superficial foram feitas. Para avaliar essa propriedade no revestimento fluorsilano e aço inoxidável foram

utilizados os modelos de OW, Wu e van Oss. Com relação ao número de amostras, o total de nove exemplares de aço inoxidável sem revestimento e nove com revestimento foram preparados, resultando em três amostras para cada líquido (água, diiodometano e formamida). Foram mensuradas sete gotas em cada amostra, resultando em 21 respostas e por final em uma média. As amostras de aço inoxidável que foram caracterizadas haviam sido limpas por acetona. As metodologias utilizadas para avaliar os tratamentos de limpeza estão descritos nos anexos A e B, porém vale ressaltar que apenas o modelo de OW foi aplicado nesta caracterização.

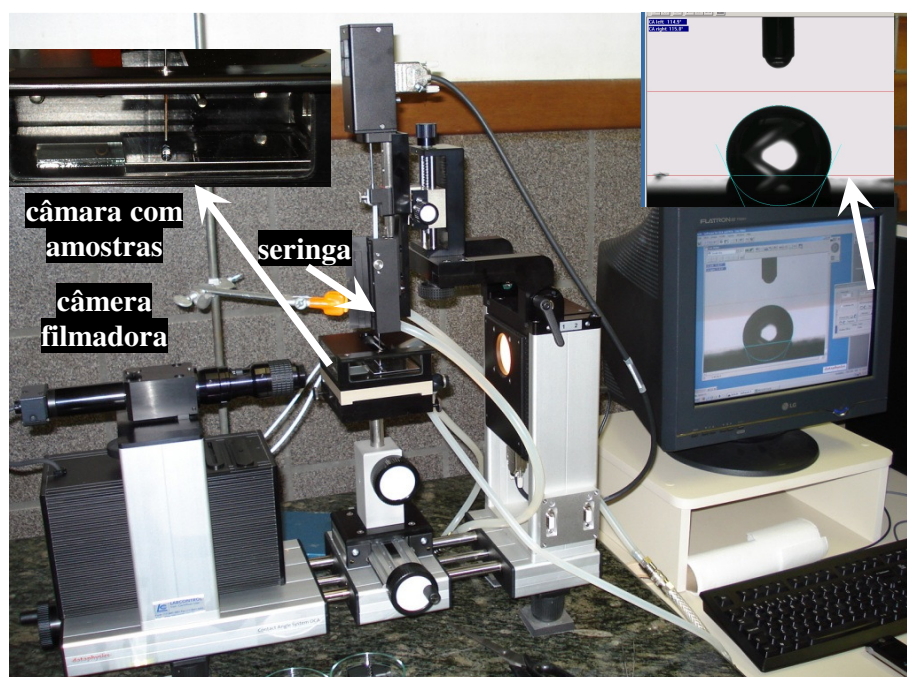


Figura 17 – Goniômetro do LMPT utilizado na caracterização da energia livre superficial e molhabilidade.

4.3.2 Molhabilidade

Conforme já citado na revisão bibliográfica, a molhabilidade decorre de um balanço entre as forças adesivas sólido/líquido e coesivas do líquido, resultando no ângulo de contato. Portanto, através do valor do ângulo foi possível avaliar a molhabilidade de um determinado líquido sobre uma superfície sólida. A caracterização desse fenômeno serviu para avaliar a eficácia dos tratamentos de limpeza superficial e também para mensurar a interação do aço inoxidável e revestimento fluorsilano a água e óleos. O equipamento foi o mesmo goniômetro utilizado para caracterizar a energia livre superficial.

Para analisar a interação do aço inoxidável e fluorsilano a óleos, três líquidos foram escolhidos: n-hexadecano, polidimetilsiloxano (PDMS) e óleo de soja. A opção por esses óleos deve-se principalmente ao vasto campo de aplicação dos mesmos. O n-hexadecano é encontrado em abundância em todos os tipos de petróleo, o PDMS é muito aplicado como lubrificante e o óleo de soja é extensamente consumido na área alimentícia. As principais características desses óleos estão na tabela 7. Com relação ao ensaio de ângulo de contato dos óleos, deve-se ressaltar que o tempo necessário para mensurar o ângulo obedeceu 180 segundos após as gotas serem dosadas, fato decorrente da maior viscosidade desses líquidos, o que aumenta o tempo necessário para as gotas se estabilizarem. Duas amostras de aço inoxidável sem revestimento e duas com o revestimento fluorsilano foram destinadas para cada óleo, obtendo uma média de seis gotas (três em cada superfície).

Para avaliar a interação com a água, utilizaram-se três amostras de cada espécie, com sete gotas por amostra, contabilizando 21 respostas de ângulo de contato para cada material. As amostras de aço inoxidável sem recobrimento foram limpas por acetona.

Com relação ao controle da limpeza superficial, apenas água deionizada foi selecionada, pois o objetivo foi avaliar o aumento da hidrofobicidade das superfícies de aço inoxidável após os tratamentos por plasma e solução piranha. Os detalhes da metodologia empregada para esse ensaio estão no anexo A e B.

Tabela 7 – Principais características dos óleos utilizados no teste de oleofobicidade.

| <i>Líquido</i> | <i>Tensão Superficial (mN/m)</i> | <i>Volume da gota (µl)</i> | <i>Fornecedor</i> |
|----------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|
| n-hexadecano | 27,0 | 2,0 | Vetec |
| PDMS | 19,9 | 2,0 | Vetec |
| Óleo de soja | 33,5 | 2,0 | Soya |

4.3.3 Morfologia

A morfologia das superfícies foi visualizada por duas distintas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e interferometria ótica. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL – JSM-6390LV, localizado no LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) – UFSC. O interferômetro empregado foi do modelo Wyko NT1100, equipamento situado na unidade da Whirlpool Compressores (Joinville-SC).

A análise de microscopia foi realizada nas amostras de aço inoxidável submetidas aos tratamentos de limpeza superficial por acetona, plasma e solução piranha e nas revestidas com

fluorsilano. A interferometria ótica foi feita na superfície do aço inoxidável limpo por acetona e no revestimento.

4.3.4 Ensaio de Adesão

Essa caracterização foi utilizada com a intenção de obter um valor da tensão de ruptura de interface entre a resina epóxi/aço inoxidável e resina epóxi/fluorsilano, possibilitando desta forma analisar se o revestimento fluorsilano apresentou superior efeito antiaderente a resina epóxi quando comparado ao aço inoxidável.

As amostras de aço inoxidável com fluorsilano e sem fluorsilano foram recobertas com um filme de resina epóxi do tipo éter diglicídico do bisfenol A, DGEBA, (TCR 550) com o endurecedor do tipo trietileno tetramina, TETA.

O procedimento do ensaio *pull-off* realizado nas amostras está demonstrado na figura 18. As figuras 19a e 19b ilustram o molde utilizado para cura dos corpos de prova de epóxi e também o aspecto das amostras após o ensaio *pull-off*. Foram realizados seis ensaios de adesão para cada superfície (aço inoxidável e fluorsilano).

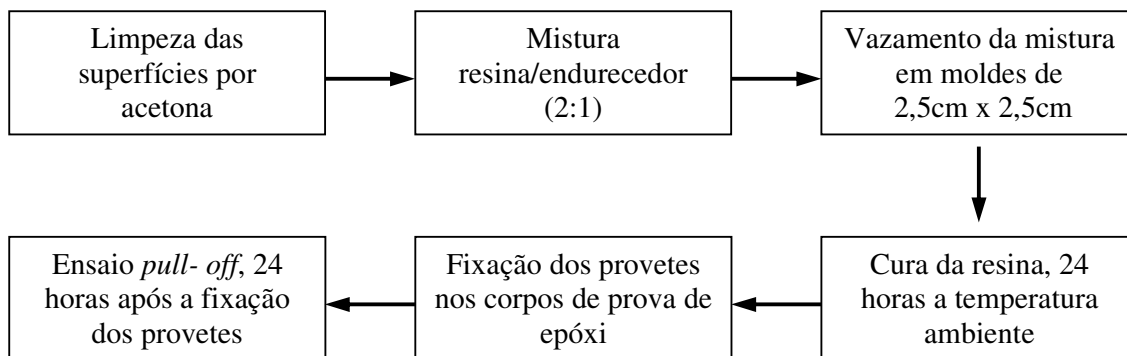


Figura 18 – Metodologia na preparação dos corpos de prova para o ensaio pull-off visando avaliar o comportamento antiaderente do revestimento fluorsilano.

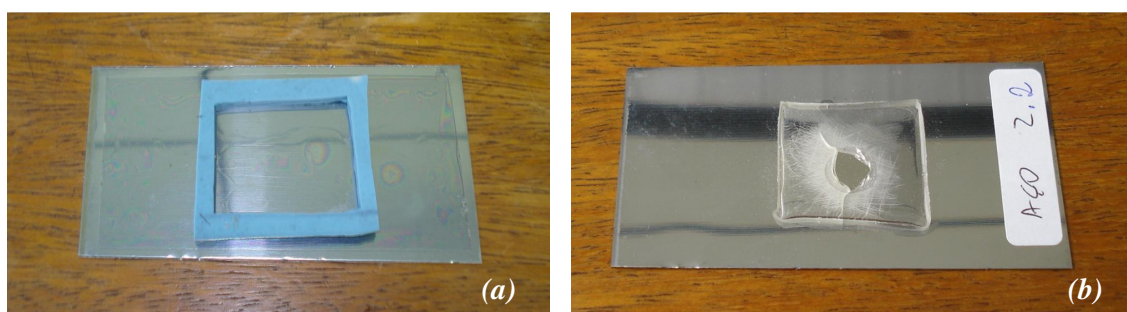


Figura 19 – Molde utilizado para cura dos corpos de prova de resina epóxi (a). Corpo de prova após ensaio pull-off (b).

O aparato experimental do teste *pull-off* pode ser visualizado na figura 20 e o seu procedimento ocorreu da seguinte maneira. Após a fixação do provete por meio de um adesivo* sobre o filme de resina epóxi aderido no substrato, uma força normal é aplicada ao provete. A força será exercida até o momento da ruptura de alguma interface do sistema e apresentará um valor de tensão. O ensaio de adesão foi realizado na WEG Tintas (Guabiruba-SC) em um equipamento Patti-110, respeitando a norma ASTM D 4541.

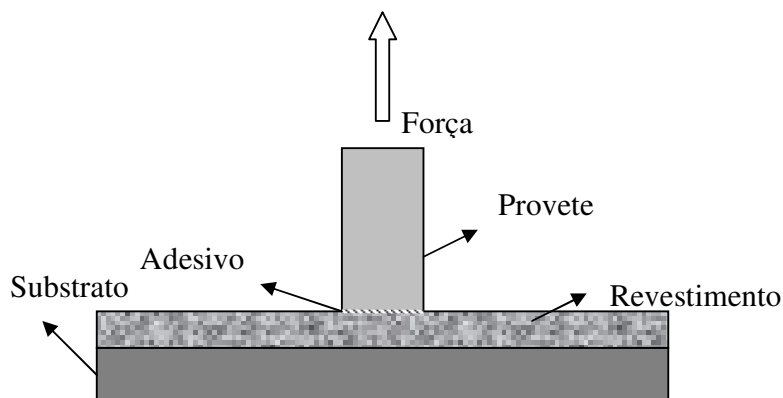


Figura 20 – Mecanismo do ensaio pull-off.

4.3.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Através dessa técnica de caracterização foi possível obter valores quantitativos dos elementos químicos presentes na superfície dos materiais. O princípio de funcionamento do equipamento está baseado na amostra ser atingida por raios-x monoenergéticos, os quais interagem por efeito fotoelétrico com os átomos superficiais da amostra, causando a emissão de elétrons. O espectro de XPS é construído com o número de elétrons detectados versus a energia de ligação. Em razão aos elétrons de um átomo apresentarem órbitas de energia definidas, é possível detectar quais são os elementos químicos presentes, mas também como eles estão ligados no material. A intensidade dos picos gerados no espectro é proporcional ao número de átomos encontrados para uma determinada região, tornando esta técnica capaz de mensurar quantitativamente os elementos presentes na superfície.

O XPS utilizando neste trabalho foi um VG ESCALAB 220i – XL, com fonte de raio-x Al K α (1486,6eV) que operava em 150W. A profundidade de varredura no ensaio foi de 4 nm. O equipamento pertence ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram caracterizadas por XPS as superfícies de aço inoxidável limpas por

* cola a base de epóxi.

acetona e as amostras revestidas com *primer* e revestimento fluorsilano. Não foi realizado o ensaio nas amostras limpas por plasma e solução piranha, pois em razão a rápida recontaminação da superfície metálica e o equipamento estar situado em Minas Gerais, os resultados não seriam confiáveis.

4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho permite avaliar as vibrações entre átomos, caracterizando os grupos funcionais das unidades monoméricas. Portanto, essa técnica tornou possível obter uma análise qualitativa dos grupos funcionais presentes no *primer*, no fluorsilano (Dynasylan® SIVO 112) e após a mistura entre ambos (*primer* + fluorsilano). O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer, modelo 16CP com resolução de 4 cm^{-1} na região entre 4000 – 400 cm^{-1} com célula de KBr. A análise foi realizada na Central de Análises, no Departamento de Química da UFSC.

4.3.7 Espectroscopia Raman

O deslocamento Raman resulta de alterações vibracionais das moléculas, gerando um espectro de intensidade vibracional por comprimento de onda (cm^{-1}). Dessa forma, é possível detectar a presença de determinados grupos funcionais nos revestimentos.

Os ensaios Raman foram realizados no Laboratório de Materiais (Labmat), utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Microscope 3000. As amostras foram irradiadas com uma fonte de *laser* de argônio com um comprimento de onda 514,5 nm a uma intensidade de 100 mV. O uso desta técnica de espectroscopia foi direcionada para detectar os grupos funcionais presentes no *primer*.

4.3.8 Termogravimetria

Essa caracterização foi proposta para analisar a temperatura máxima de serviço do revestimento à base de fluorsilano. Através da termogravimetria (TG) é possível obter a perda de massa em função de transformações químicas e físicas causadas pela exposição ao tempo e ou temperatura. A taxa de aquecimento foi 10°C/minutos, com atmosfera de nitrogênio e temperatura máxima do ensaio de 870°C. O aparelho utilizado foi um Shimadzu, TG 50 da Whirlpool Compressores.

5. RESULTADOS

Os resultados do trabalho serão apresentados seguindo o fluxograma proposto no capítulo 4 (figura 14). Portanto, serão expostos em sequência os resultados do tratamento de limpeza superficial do aço inoxidável, as características físico-químicas do revestimento fluorsilano e as aplicações tecnológicas do revestimento.

5.1 Limpeza Superficial do Aço Inoxidável

5.1.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

A figura 21 apresenta o espectro de XPS do aço inoxidável AISI 430 e revela a presença de cromo, ferro, oxigênio e carbono na superfície metálica, nas seguintes concentrações; carbono (35,3%), oxigênio (44,5%), cromo (14,6%) e ferro (5,6%).

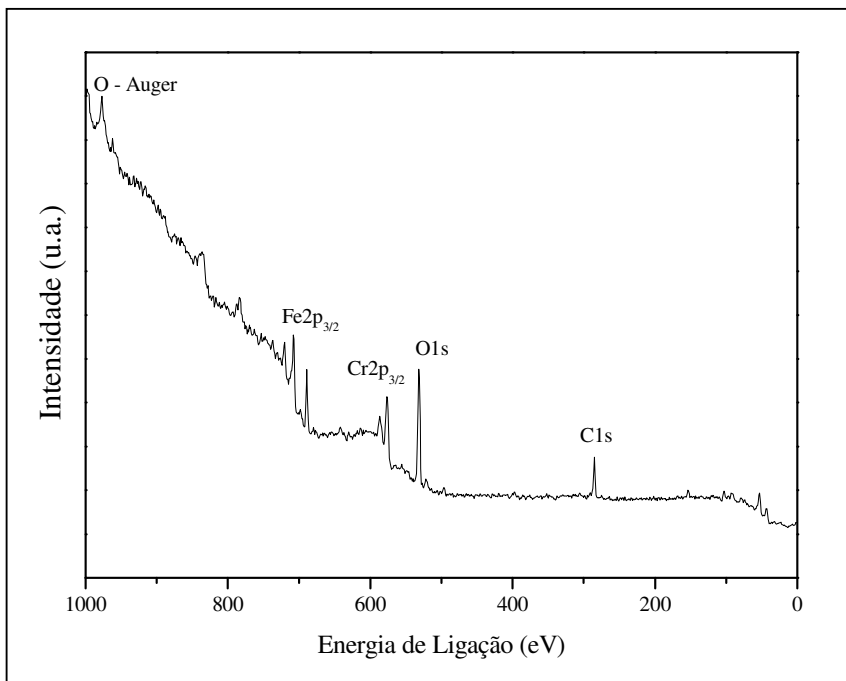


Figura 21 – Análise de XPS no aço inoxidável AISI 430 limpo por acetona.

A elevada concentração de carbono na superfície metálica deve-se provavelmente a presença do filme orgânico contaminante. Através da deconvolução gaussiana da curva C1s

(figura 22) tornou-se possível identificar quais são as ligações derivadas do carbono, as quais são provenientes de compostos orgânicos, tais como C-C/C-H, O-C=O e C-O ^[59].

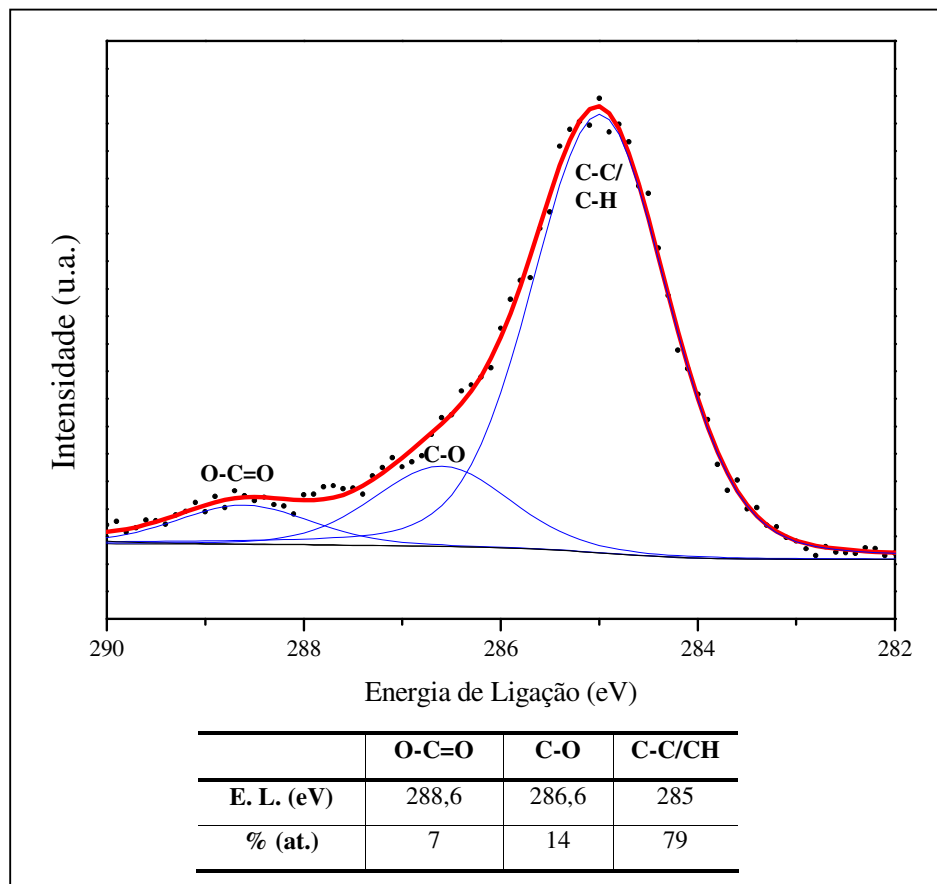


Figura 22- Espectro XPS do C1s.

Superfícies óxidas teorizadas como limpas são de natureza polar e podem absorver componentes orgânicos que apresentam grupos capazes de interagir com ligações de hidrogênio, tais como hidroxilas, éteres, ácidos orgânicos e ésteres. Uma vez que a parte polar dessas moléculas interage por pontes de hidrogênio com os hidróxidos metálicos, a parte dispersiva fica orientada para a superfície externa e através de interações de van der Waals, interage com outras substâncias orgânicas, contribuindo para a formação de um filme orgânico contaminante e da mesma forma, para o aumento da sua espessura ^[19].

A detecção de oxigênio no ensaio de XPS pode ser atribuída ao mesmo ser formador de óxidos e hidróxidos metálicos da camada passiva, mas também como elemento constituinte de grupos orgânicos que estão presentes no filme contaminante. Portanto, o espectro do O1s pode ser composto por cinco picos menores, os quais são atribuídos ao oxigênio presente nos

óxidos metálicos, nos hidróxidos metálicos, água e ligações O-C=O e C-O ^[19]. A deconvolução lorentziana da região referente a curva O1s (figura 23) revelou a presença apenas da ligação Me-O, referente ao óxido de cromo e óxido de ferro, e também do grupo éster (O-C=O).

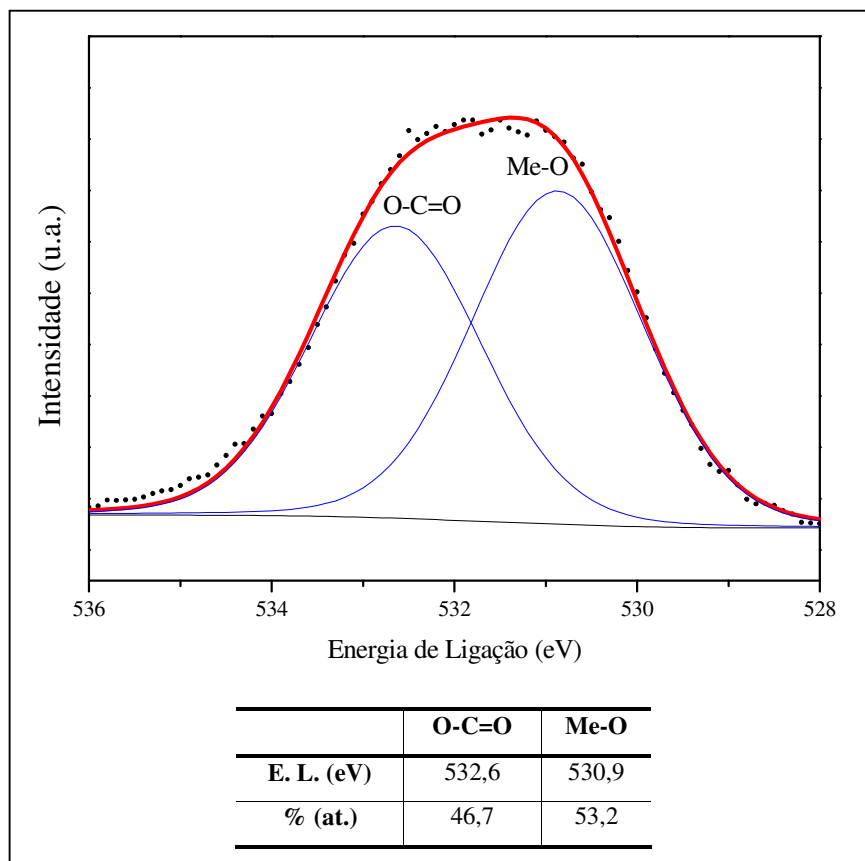


Figura 23 – Espectro XPS do O1s.

A presença de cromo e ferro na caracterização por XPS deve-se aos mesmos serem formadores da camada passiva nos aços inoxidáveis. A deconvolução gaussiana da região Cr2p_{3/2} e lorentziana do Fe2p_{3/2} podem ser observadas nas figuras 24a e 24b. Os espectros revelam a presença de óxidos metálicos (Cr₂O₃, CrO₃, FeO), hidróxidos metálicos (Fe(OH)₃ e Cr(OH)₃), óxido-hidróxido metálico (FeOOH) e também Cr e Fe na forma metálica ^[47]. As distintas espécies químicas formadas a partir do cromo e ferro devem-se as diversas formas de oxidação desses metais ^[52].

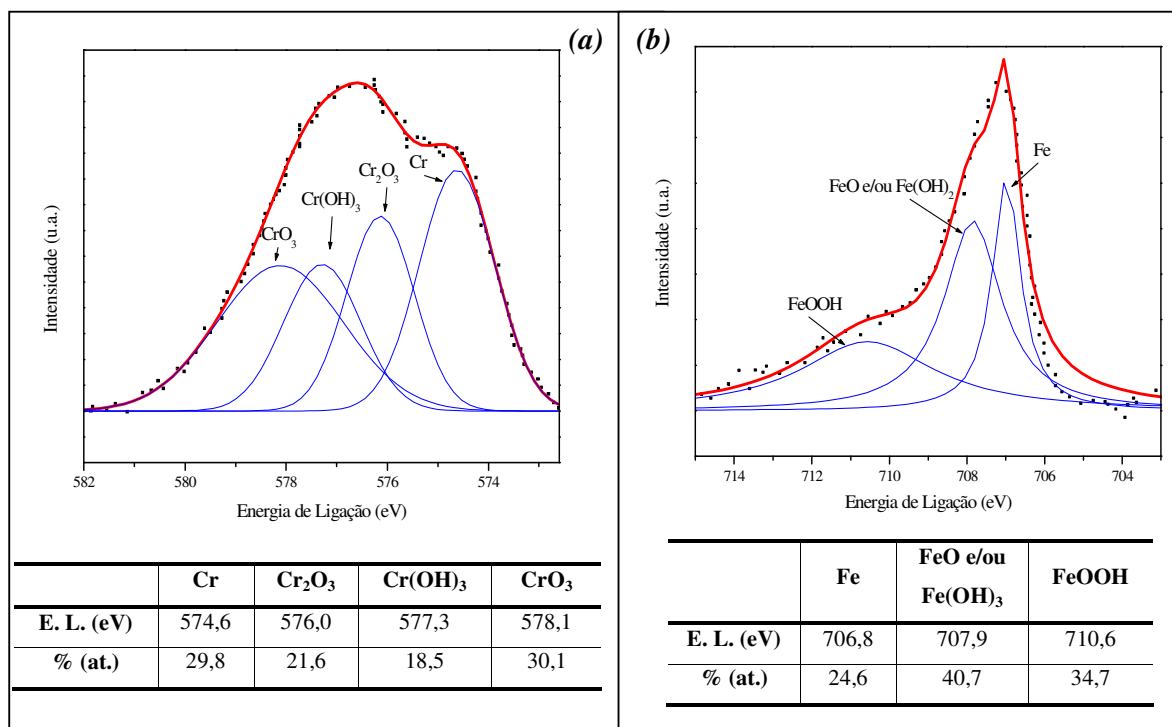


Figura 24 – Espectros XPS do Cr2p_{3/2} (a) e Fe2p_{3/2} (b).

5.1.2 Energia Livre Superficial e Molhabilidade

A figura 25 expõe os resultados da energia livre superficial para os diferentes tratamentos de limpeza. Comparados à limpeza com acetona, os tratamentos por solução piranha e a plasma Ar/H₂ apresentaram valores superiores de energia livre com destaque para a limpeza a plasma que se mostrou superior a solução piranha. Outro fator relevante foi o considerável aumento da componente polar após os dois tratamentos.

A alteração da energia livre superficial e principalmente da polaridade influenciou diretamente na molhabilidade da superfície metálica à água, revelando aumento da hidrofiliabilidade das amostras limpas por plasma e solução piranha (figura 26).

A molhabilidade de um líquido em uma superfície sólida depende primariamente das forças interfaciais de curto alcance. Quando existe um filme contaminante sobre a camada óxida, essa camada orgânica irá separar o líquido da superfície óxida a uma distância superior ao efeito das forças de curto alcance ^[19]. A partir do ensaio de XPS (figuras 21 e 22) foi possível detectar a presença de carbono na superfície do aço inoxidável limpo por acetona e, portanto, pode-se atribuir o aumento da energia livre superficial e da hidrofiliabilidade das superfícies metálicas tratadas com plasma e solução piranha à redução da espessura do filme contaminante, visto que o mesmo atenua o efeito dos óxidos e hidróxidos metálicos.

Essa interpretação baseia-se em estudos publicados por Mantel e Wightman (1994)^[19], pesquisadores que elaboraram uma equação relacionando a energia livre superficial do aço inoxidável com a espessura do filme contaminante em sua superfície (equação 29). Segundo eles, a maior espessura do filme diminui o efeito dos óxidos e hidróxidos metálicos reduzindo a energia livre da superfície. Outra observação era que a quantidade de espécies orgânicas presentes na superfície metálica era diretamente proporcional à espessura do filme.

$$\gamma = 11 + \frac{80}{(d + 0,2)} \quad (d = \text{espessura}) \quad (29)$$

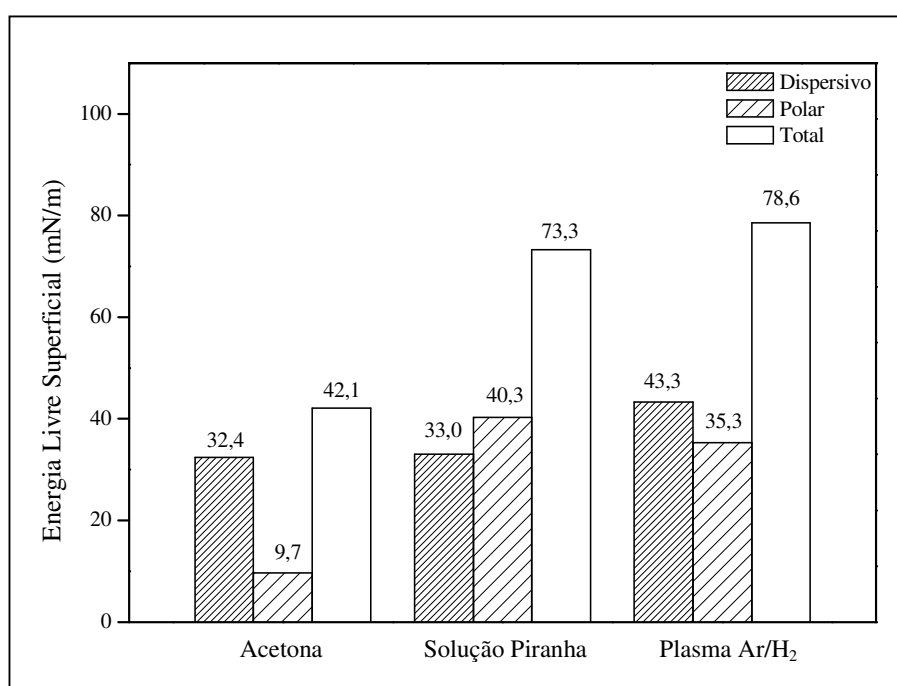


Figura 25 – Energia livre superficial, a partir do modelo de Owens-Wendt, das amostras de aço inoxidável submetidas aos tratamentos de limpeza.


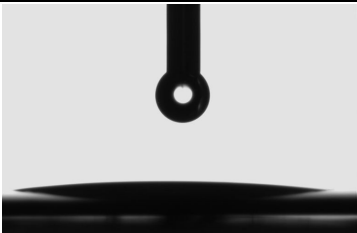

| Acetona | Solução Piranha | Plasma Ar/H ₂ |
|---|--|---|
|  |  |  |
| $\theta = 70,1^\circ$ | $\theta = 11,1^\circ$ | $\theta = 2,7^\circ$ |

Figura 26 – Ângulo de contato das amostras de aço inoxidável submetidas aos tratamentos de limpeza.

A tabela 8 revela resultados encontrados na literatura com tratamentos de limpeza no aço inoxidável via acetona, plasma e solução piranha. Observa-se que tais respostas apresentam resultados similares aos obtidos neste trabalho.

Os resultados encontrados na literatura expõem o aumento da energia livre superficial e hidrofiliabilidade do aço inoxidável após os tratamentos de limpeza, relacionando tais características à redução da espessura do filme orgânico e do percentual de carbono. Portanto, concordando com o que é apresentado na literatura, os resultados de energia livre e molhabilidade obtidos neste trabalho através dos tratamentos de limpeza podem ser atribuídos a alterações na espessura do filme contaminante.

Tabela 8 – Resultados encontrados na literatura sobre limpezas superficiais em aços inoxidáveis.

| Tratamento | Espessura do filme contaminante | % carbono | | Energia Livre Superficial (mN/m) | | | Ângulo de contato | Referência |
|--------------------------|--|-----------|--------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------|
| | | Antes | Depois | γ^d | γ^p | γ^T | | |
| Acetona | 2,3 nm | - | - | ≈ 38 | ≈ 2 | ≈ 40 | - | 19 |
| Plasma Argônio | Antes ¹ (A): 3,0 nm Depois (D): 0,7 nm | 68 | 18,5 | A ≈ 40 D ≈ 50 | A ≈ 0 D ≈ 50 | A ≈ 40 D ≈ 100 | - | 53 |
| | - | 27 | 22 | A ≈ 30 D ≈ 30 | A ≈ 22 D ≈ 45 | A ≈ 52 D ≈ 75 | 10° | 55 |
| Solução Piranha | - | - | - | - | - | - | 10° | 39 |
| | - | 36 | 24 | - | - | - | - | 54 |
| Acetona | 2,2 nm* | - | - | 32,4 | 9,7 | 42,1 | 70,1° | Neste Trabalho |
| Plasma Ar/H ₂ | 0,9 nm* | - | - | 33,0 | 40,3 | 73,3 | 11,1° | |
| Solução Piranha | 1,0 nm* | - | - | 43,3 | 35,3 | 78,6 | 2,7° | |

¹ superfície limpa com água

A: antes da limpeza, D: depois da limpeza

* Valores obtidos através da equação 29.

A limpeza via plasma contribui para a redução do filme contaminante em razão ao efeito físico do bombardeamento de átomos não reativos de argônio, os quais arrancam espécies do filme orgânico; e ao efeito químico de íons reativos de hidrogênio, os quais reagem com os contaminantes orgânicos, formando substâncias voláteis [55,61]. A redução da espessura do filme através do tratamento com solução piranha pode ser explicado a partir do ataque do oxigênio as ligações (C-C), formando grupos carbonila (C=O) e posteriormente em dióxido de carbono (CO₂).

Partindo do princípio que a maior hidrofiliabilidade e energia livre superficial do aço inoxidável são características relacionadas ao superior grau de limpeza da superfície e tais respostas, fatores que possibilitam superior adesão, os tratamentos a plasma Ar/H₂ e solução

piranha demonstram ser eficientes para limpar superfícies de aço inoxidável e, por conseguinte, aumentar a adesão metal/revestimento.

5.1.3 Morfologia Superficial

As imagens obtidas por interferometria ótica e microscopia eletrônica de varredura da superfície metálica submetida à limpeza por acetona podem ser visualizadas nas figuras 27, 28a e 28b. Analisando essas imagens, percebe-se o acabamento unidirecional da superfície, característica atribuída ao processo de laminação do aço.

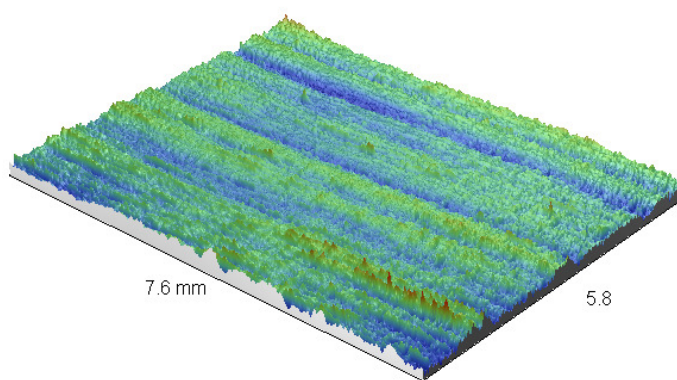


Figura 27 - Acabamento unidirecional da superfície do aço inoxidável. Imagem obtida por interferometria ótica.

Os parâmetros de rugosidade do aço estão expostos na tabela 9 e demonstram valores micrométricos em razão ao acabamento superficial apresentar-se como polido.

Tabela 9– Parâmetros de rugosidade do aço inoxidável AISI 430 limpo com acetona.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Aço Inoxidável AISI 430</i> |
|------------------|--------------------------------|
| Sa | 0,194 μm |
| Sq | 0,255 μm |
| St | 8,97 μm |

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os tratamentos de limpeza a plasma e solução piranha estão expostas na figura 28. A superfície tratada com solução piranha apresentou-se mais escura, principalmente nas ranhuras e quando submetida a temperatura de cura do revestimento (200°C), demonstrou uma superfície amarelada,

provavelmente devido ao crescimento da camada passiva. Essas duas observações podem ser atribuídas ao efeito oxidante da solução piranha.

Com relação à limpeza por plasma, aparenta-se redução do número de ranhuras. Essa característica pode ser relacionada ao bombardeamento de íons pesados de argônio, os quais apresentam elevada energia cinética e ao colidirem com a superfície metálica arrancam fragmentos da mesma, eliminando as reentrâncias menos profundas. Porém, devido ao curto tempo de plasma (6 minutos), percebe-se a permanência das ranhuras mais profundas. Portanto, os resultados obtidos a respeito da morfologia sugerem que os tratamentos a plasma e solução piranha modificaram a morfologia superficial do aço inoxidável.

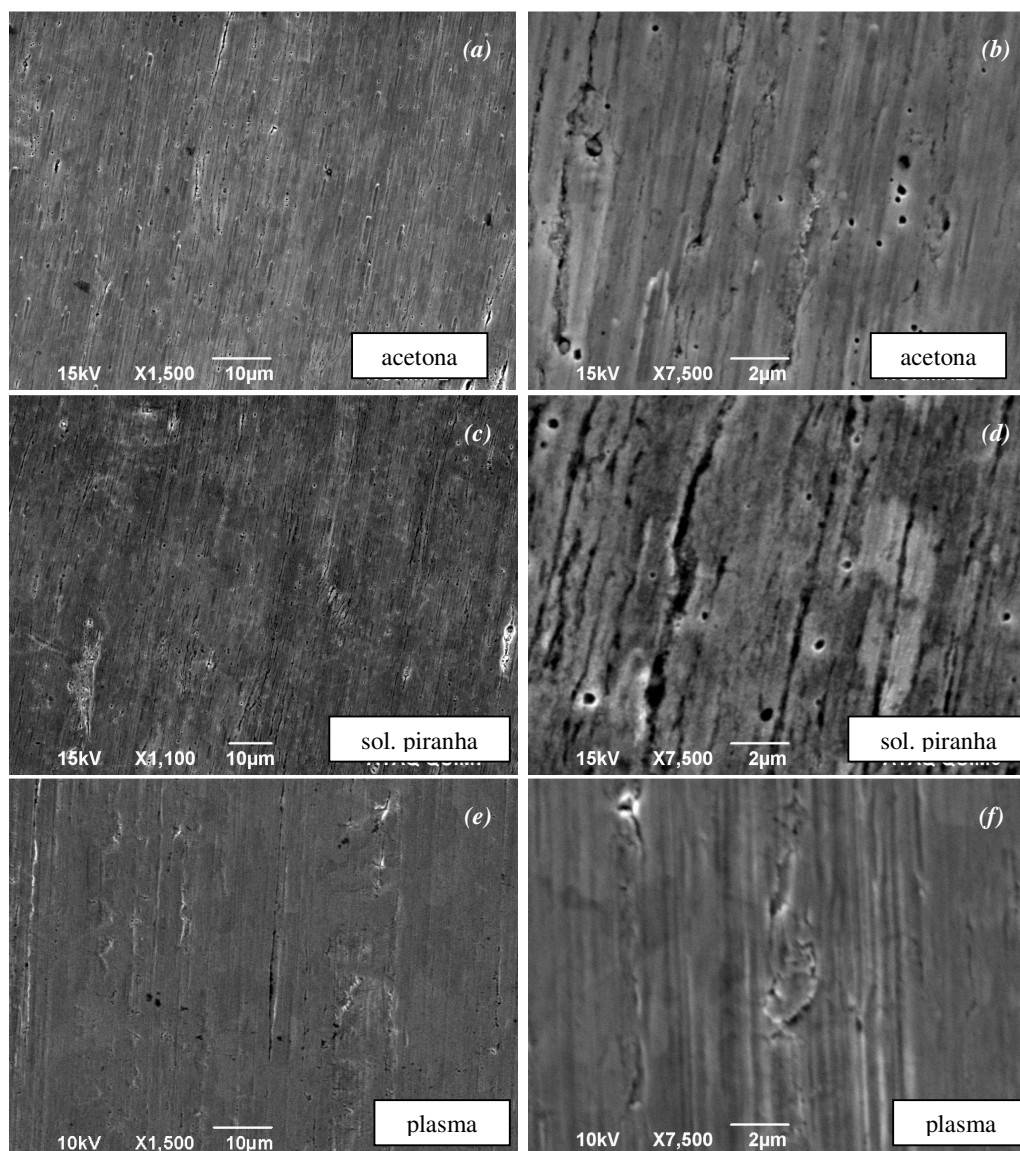


Figura 28 – Imagens dos diferentes tratamentos de limpeza para o aço inoxidável. Acetona (a) e (b), Solução Piranha (c) e (d) e Plasma Ar/H_2 (e) e (f).

5.2 Caracterização Físico-Química do Revestimento Fluorsilano

5.2.1 Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As duas técnicas de caracterização foram utilizadas para detectar os grupos funcionais presentes nos componentes que constituem o revestimento (*primer* - Dynasytan[®] SIVO 110 e fluorsilano - Dynasytan[®] SIVO 112).

Os espectros Raman e FTIR do *primer* em fase líquida estão apresentados nas figuras 29 e 30. O espectro Raman mostra a presença de grupos C-H (2919 cm^{-1} , 2887 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} e 1299 cm^{-1}) e o grupo CH_2 proveniente do grupo epóxi (1414 cm^{-1}). O anel epóxi foi identificado no pico em 1257 cm^{-1} e a reflexão do grupo Si-O-Si em 1198 cm^{-1} . O espectro de FTIR (figura 31) mostra as bandas características dos grupos O-H proveniente dos silanóis (3370 cm^{-1}); grupos C-H (2934 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} e 1414 cm^{-1}), grupos Si-O-Si em 1110 cm^{-1} e a presença do anel epóxi em 918 cm^{-1} e 789 cm^{-1} .

A análise de FTIR para o fluorsilano em fase líquida (figura 31a) revelou a presença de hidroxilas constituintes dos silanóis em 3440 cm^{-1} e também de bandas características de grupos CF_x . A figura 31b mostra a região entre 1350 a 1140 cm^{-1} , faixa de absorção dos grupos CF_x . Para essa região, observam-se bandas de absorção em 1347 cm^{-1} (CF_2 ou CF_3)^[16], 1237 cm^{-1} (CF_3), 1208 cm^{-1} ($\text{CF}_2 + \text{CF}_3$) e 1144 cm^{-1} (CF_2)^[62].

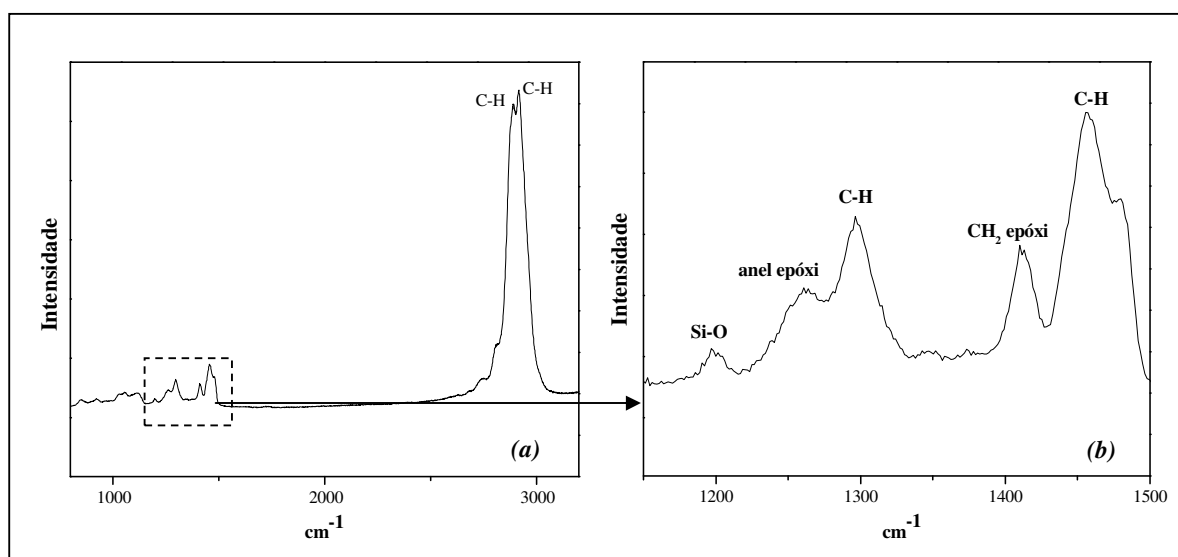


Figura 29 – Espectro Raman do primer (a). Detalhamento da região entre 1100 e 1500 cm^{-1} (b).

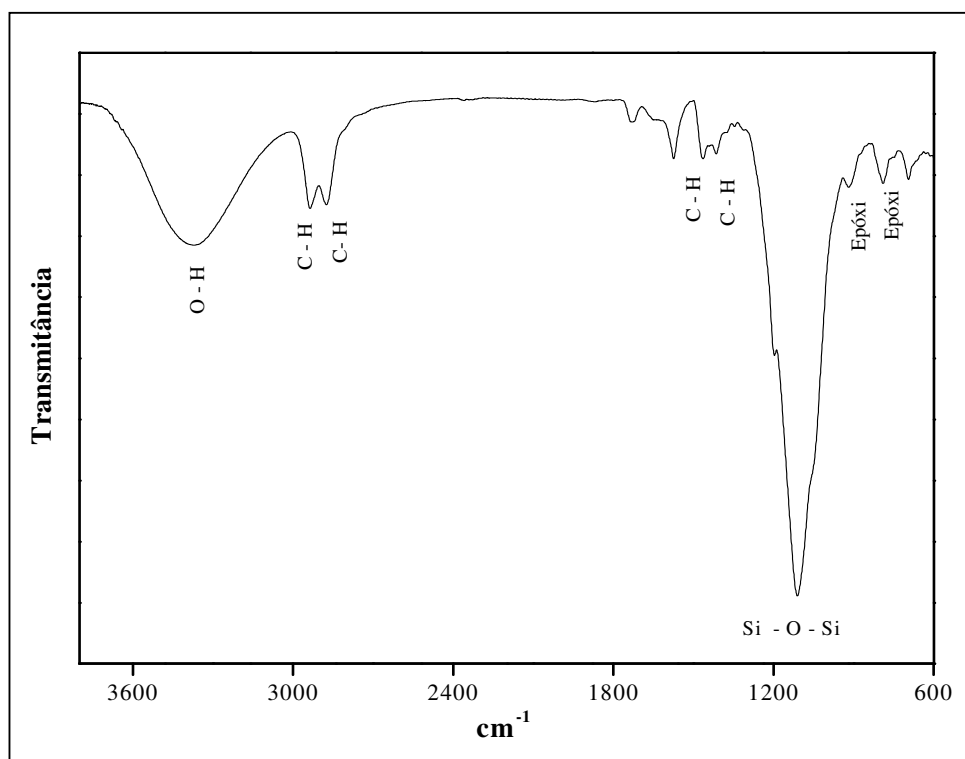


Figura 30 – Espectro FTIR do primer.

O espectro FTIR do revestimento à base de fluorsilano (*primer* + fluorsilano) está exposto na figura 32. Percebe-se que o espectro é similar ao do *primer* (figura 30) e não expõe os grupos CF_x, os quais foram encobertos pelo pico Si-O-Si.

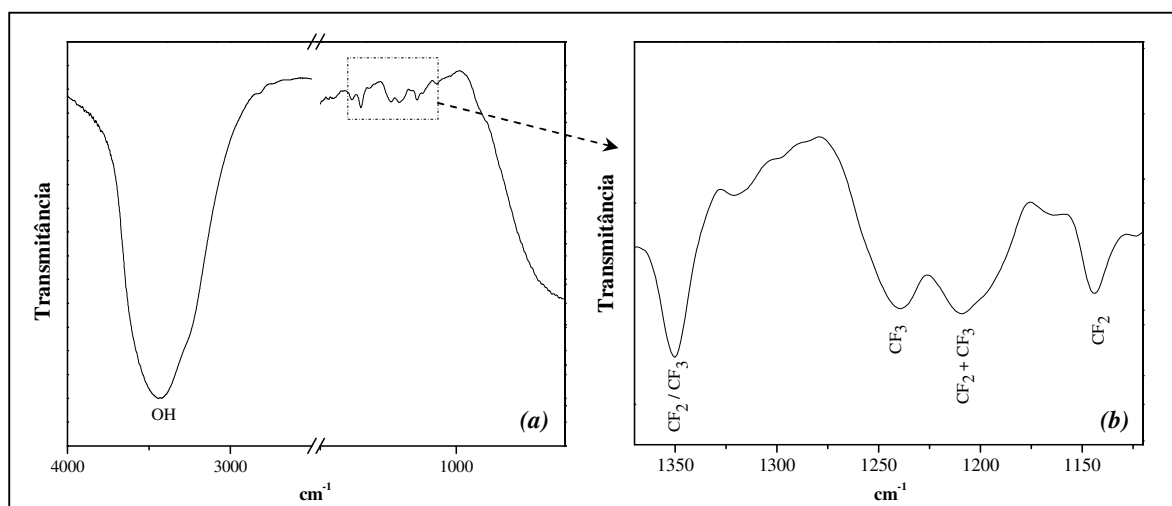


Figura 31 – Espectro FTIR do fluorsilano (a). Detalhamento da região de vibração dos grupos CF_x (b).

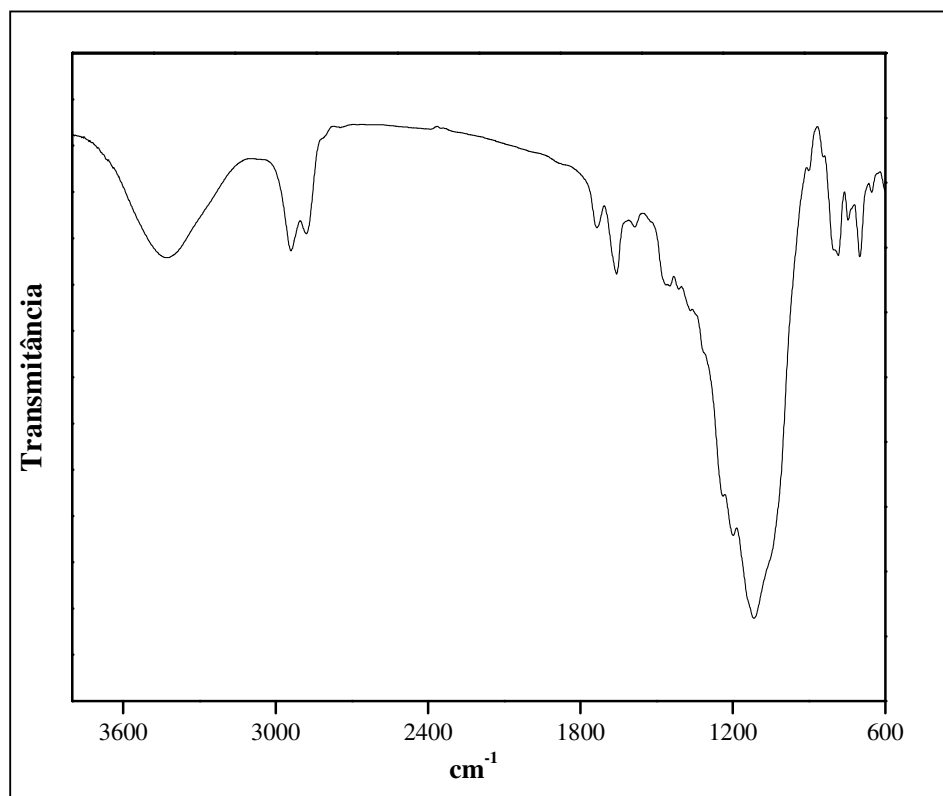


Figura 32 – Espectro FTIR do revestimento à base de fluorsilano (primer + fluorsilano).

5.2.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

O espectro de XPS do *primer* curado na superfície do aço inoxidável pode ser visualizado na figura 33. Observa-se a presença de cinco picos referentes a três elementos: oxigênio (O1s – 531 eV e O Auger – 979 eV), carbono (C1s - 291 eV) e silício (Si2s – 150 eV e Si2p – 104 eV). Essa resposta indica que o *primer* é composto de carbono, oxigênio e silício.

As ligações referentes ao carbono presente no *primer* foram analisadas a partir da deconvolução gaussiana da curva C1s (figura 34a). Nessa figura estão expostas as ligações C-O (286,8 eV) e C-C/C-H (285 eV), as quais possivelmente fazem referência a estrutura dos grupos epóxi que funcionalizam as nanosílicas. A deconvolução gaussiana Si2p (figura 34b) confirmou a presença de ligações Si-O-Si, as quais haviam sido detectadas anteriormente pela análise de espectroscopia Raman e FTIR (figuras 29b e 31).

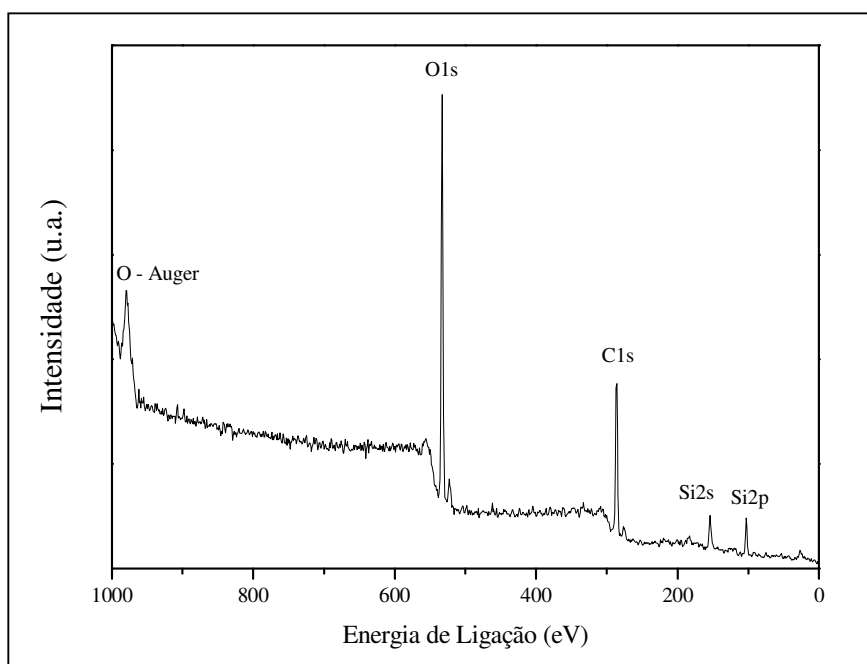


Figura 33 – Espectro XPS do primer.

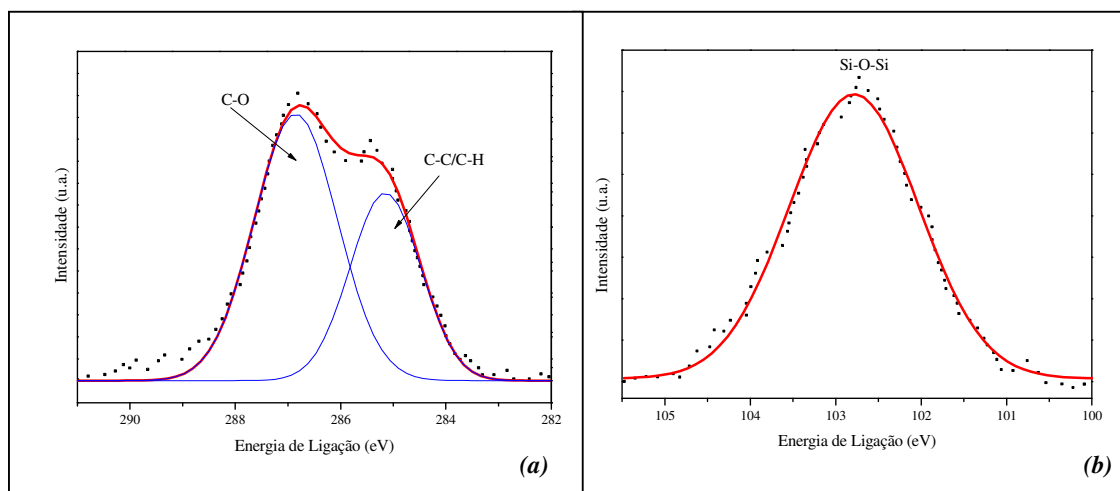


Figura 34 – Espectro XPS do C1s (a) e Si2p (b) do primer.

O espectro de XPS do revestimento fluorsilano pode ser visto na figura 35. O espectro indica a presença de silício (7,7%), oxigênio (19,1%), carbono (34,2%) e flúor (39,0%), sendo este último, o elemento de maior ocorrência na superfície do revestimento.

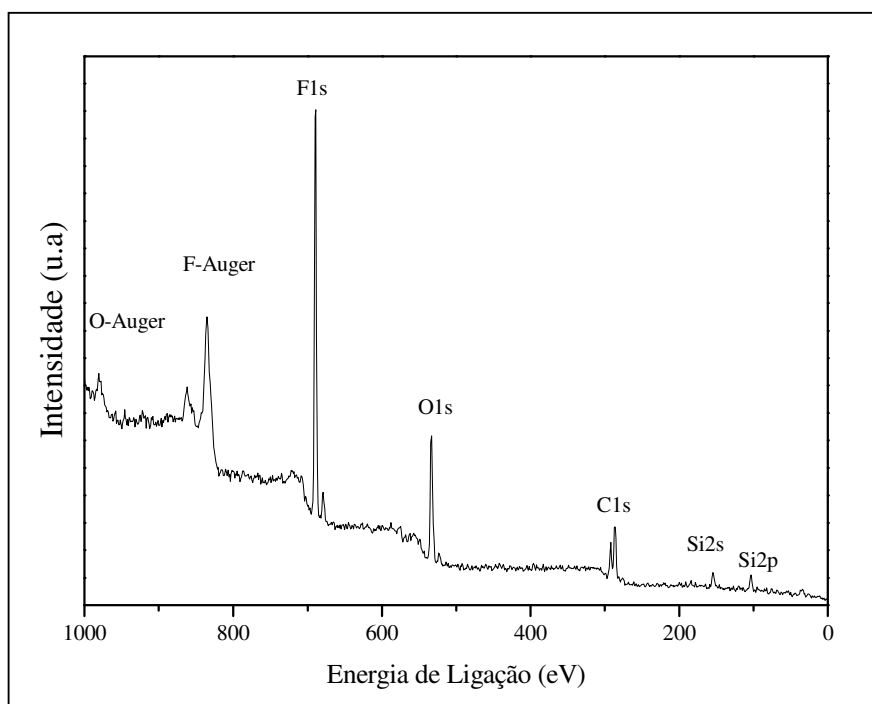


Figura 35 – Espectro XPS do revestimento, evidenciando a presença do flúor referente ao fluorsilano.

A deconvolução gaussiana da região Si2p (figura 36) indica a presença de ligações Si-O-Si, as quais fazem referência à estrutura siloxano formada entre o fluorsilano e o *primer* e dentro do próprio *primer*.

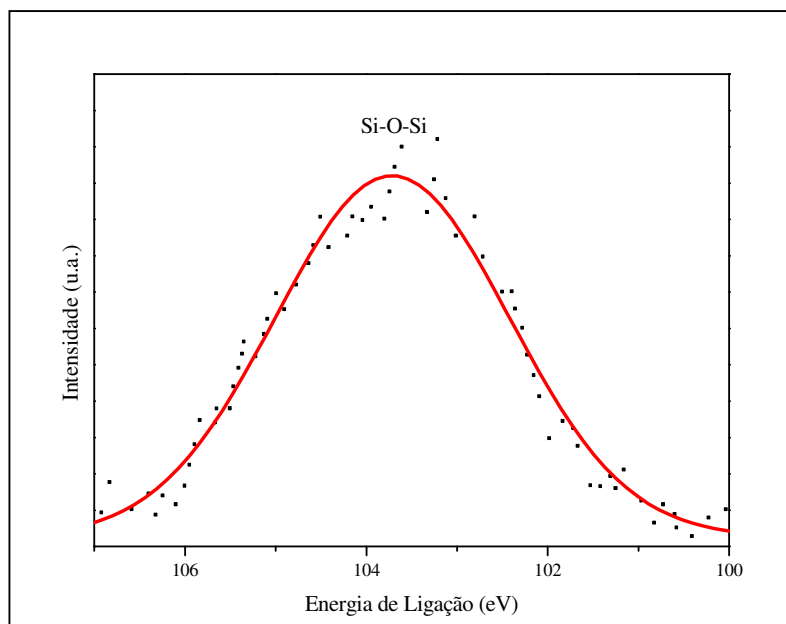


Figura 36 – Espectro XPS do Si2p do revestimento.

A deconvolução gaussiana da região C1s (figura 37) evidencia a presença de grupos CF_x (CF , CF_2 e CF_3), ligações CCF_n e também de ligações C-H e/ou C-C^[14, 63]. A análise por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x permite caracterizar as ligações químicas de maneira quantitativa, portanto, foi possível calcular o percentual das ligações CF_3 e CF_2 presentes na superfície do revestimento, assim como a razão entre ambas^[64]. O grupo CF_2 apresentou-se superior ao grupo CF_3 numa razão CF_3/CF_2 igual a 0,19. Esta razão obtida é similar a existente nos fluorsilanos com 13 átomos de flúor, os quais são conhecidos como FAS13. A estrutura do FAS13 $[(RO)_3Si(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]$ apresenta a razão estequiométrica CF_3/CF_2 igual a 0,20, portanto, através da análise de XPS supõe-se que o fluorsilano utilizado neste trabalho é um FAS13^[64] e sua estrutura pode ser visualizada na figura 10a.

A análise de XPS complementa os resultados obtidos por FTIR, visto que a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier caracterizou de maneira qualitativa a presença de grupos CF_x no fluorsilano.

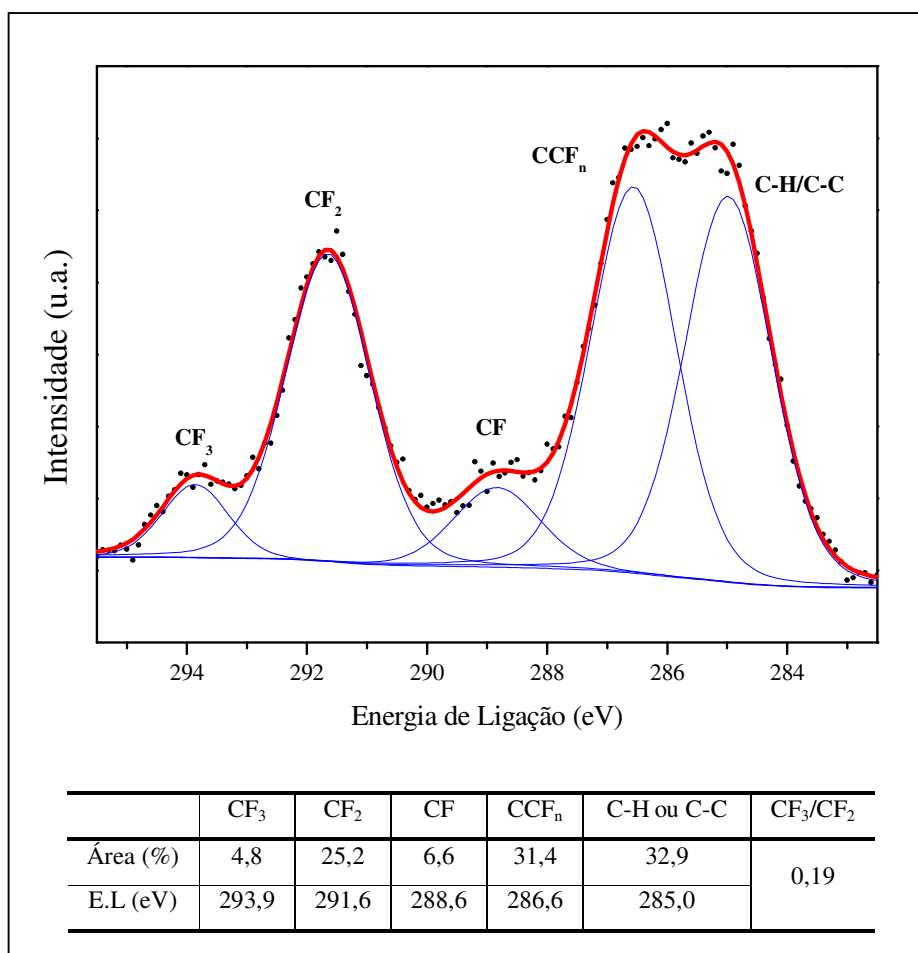


Figura 37 – Espectro XPS do C1s do revestimento exibindo grupos CF_x oriundos do fluorsilano.

5.2.3 Energia Livre Superficial

Os ângulos de contato do revestimento à base de fluorsilano e aço inoxidável com os líquidos padrões utilizados para o cálculo da energia livre superficial estão apresentados na figura 38. Percebe-se a menor afinidade do revestimento fluorsilano aos líquidos, característica que será refletida na baixa energia livre superficial deste material.

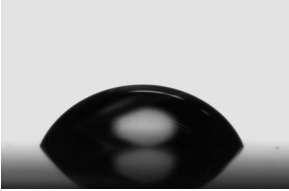
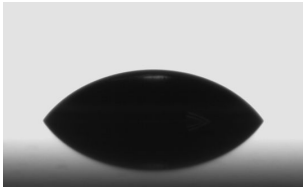
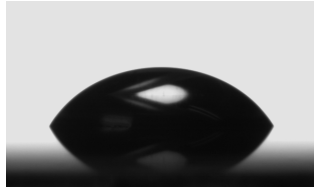
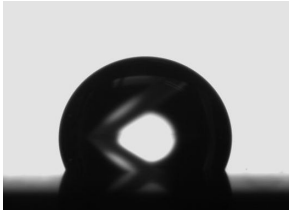

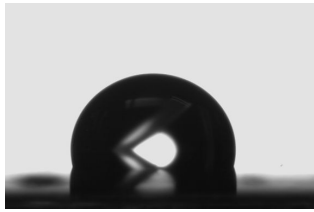
| <i>Superfície</i> | <i>Líquidos</i> | | |
|-------------------------------|---|---|---|
| | Água | Diiodometano | Formamida |
| Aço Inoxidável AISI 430 |  $\theta = 70,1^\circ \pm 1,9^\circ$ |  $\theta = 53,3^\circ \pm 1,5^\circ$ |  $\theta = 59,8^\circ \pm 2,0^\circ$ |
| Fluorsilano |  $\theta = 115^\circ \pm 0,5^\circ$ |  $\theta = 97,6^\circ \pm 0,5^\circ$ |  $\theta = 102^\circ \pm 1,2^\circ$ |

Figura 38 – Ângulos de contato do revestimento fluorsilano e aço inoxidável com os líquidos padrões.

Nas figuras 39, 40 e 41 estão expostos os valores da energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano utilizando três modelos de cálculo: Owens-Wendt, Wu e van Oss. O emprego dos distintos métodos deve-se as diferentes características de cada um, pois o modelo de OW é considerado universal, Wu é aplicado a superfícies de baixa energia livre superficial e van Oss para sistemas biológicos, como por exemplo, materiais antibactericidas. Portanto, de acordo com a área de aplicação do revestimento ou como forma de comparativo para com outros trabalhos, optou-se pelo emprego dos três modelos.

Analisando os gráficos, percebem-se valores superiores de energia livre superficial para o modelo de Wu em comparação ao de OW. Apesar dos modelos separarem a energia livre superficial em componentes polares e dispersivas, os modelos matemáticos para o cálculo das

mesmas diferem-se. Wu desenvolveu seu modelo posteriormente ao de Owens-Wendt afirmando que para superfícies de baixa energia livre superficial a caracterização dessa propriedade é melhor descrita pela média harmônica (equação 10), em contraste a modelo OW, o qual é baseado na média geométrica (equação 9). Portanto, a diferença do modelamento matemático explica a desigualdade entre os modelos de Wu e Owens-Wendt. O modelo de van Oss também é baseado na média geométrica, entretanto com diferentes números de variáveis e definições das mesmas (equação 14).

Em todos os modelos, a energia livre superficial do fluorsilano foi inferior a do aço inoxidável. Com relação ao valor das componentes da energia livre superficial, tanto o aço como o fluorsilano apresentaram as componentes dispersiva e Lifshitz-van der Waals dominantes em relação as componentes polar e ácido-base. Entretanto, para o aço inoxidável as componentes dispersiva e LW revelaram valores muito superiores em comparação ao fluorsilano, fato que pode refletir na maior afinidade do aço a líquidos apolares como óleos. Outro resultado expressivo foi o baixíssimo valor das componentes polar e ácido-base do fluorsilano, fator que o torna apto a repelir líquidos polares como a água.

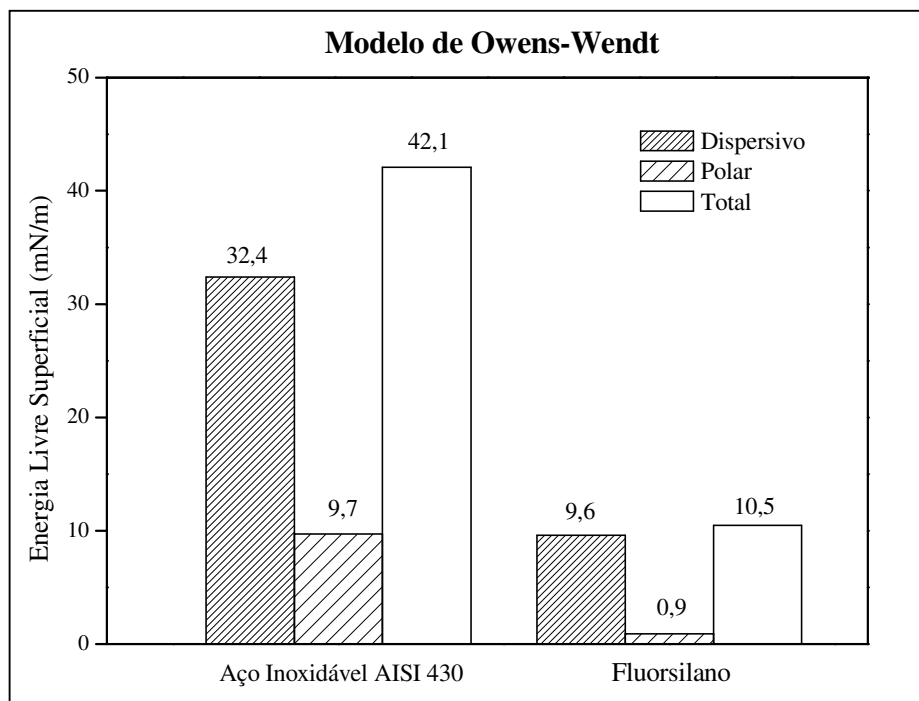


Figura 39 – Energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano obtidos através do modelo de Owens-Wendt.

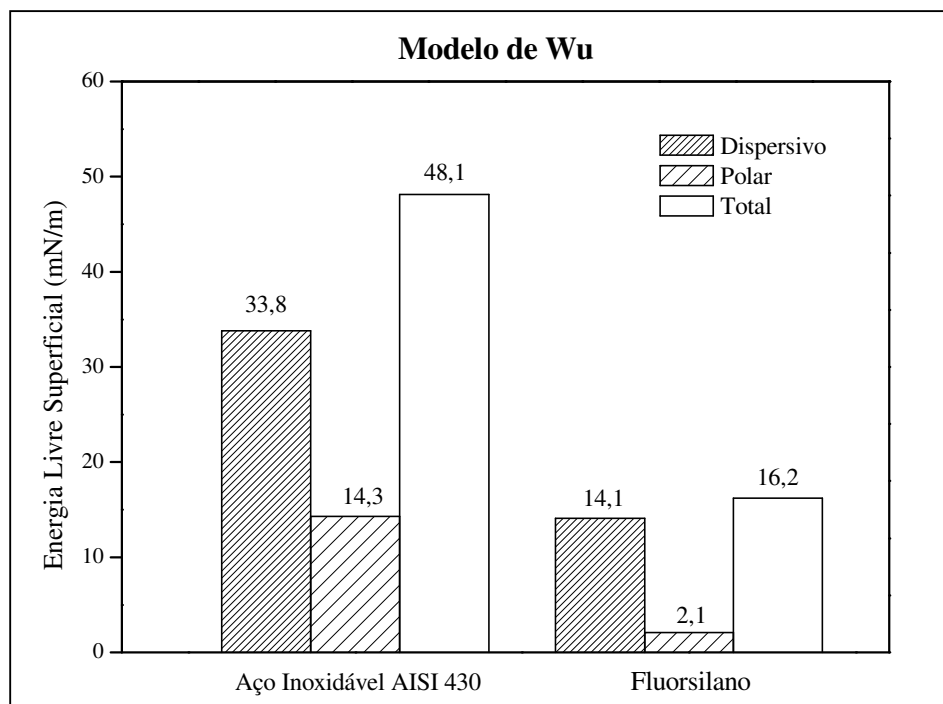


Figura 40 - Energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano obtidos através do modelo de Wu.

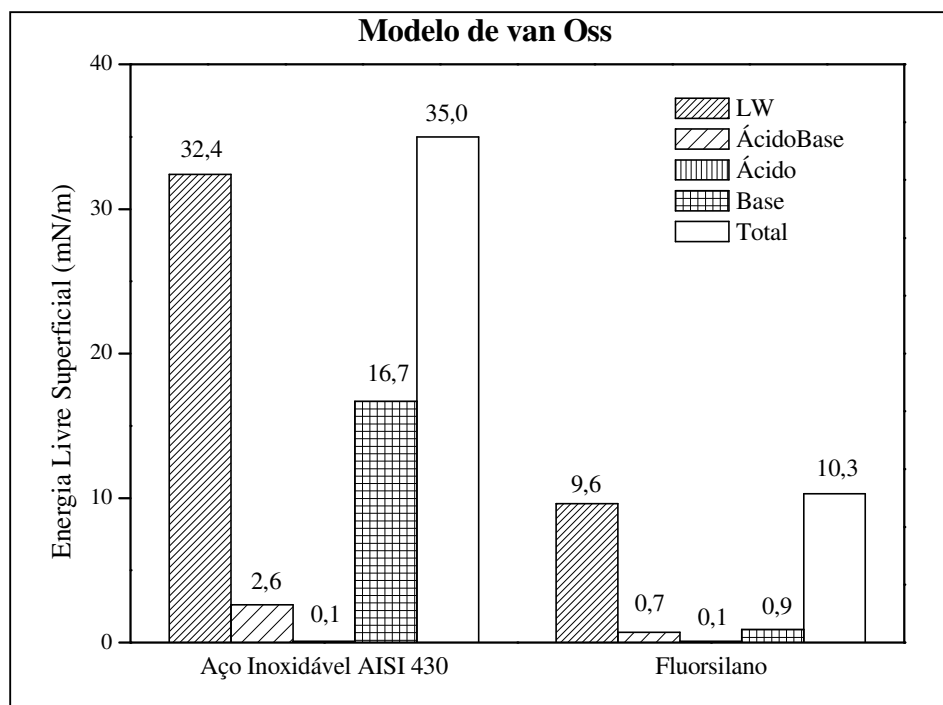


Figura 41 - Energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano obtidos através do modelo de van Oss.

A reduzida energia livre superficial do fluorsilano deve-se a presença dos grupos CF_x na sua estrutura os quais ficam orientados para a superfície externa no revestimento. Como já citado na revisão teórica, a reduzida energia livre dos grupos CF_x decorre da estável ligação entre o carbono e o flúor tornando essa ligação dificilmente polarizada e repelente a ligações

de hidrogênio e interações dispersivas ^[14]. Com relação ao aço inoxidável, teoricamente ele deveria apresentar elevados valores de energia livre superficial, principalmente polar, devido à presença de óxidos e hidróxidos na sua camada passiva. Entretanto, a presença de um filme contaminante a base de substâncias orgânicas, detectado neste trabalho a partir do ensaio de XPS (figuras 22 e 23), diminui a energia livre superficial do metal, visto que o filme apresenta caráter dispersivo e também reduz o efeito das forças polares da superfície metálica.

Na tabela 10 estão apresentados valores de energia livre superficial do aço inoxidável e fluorsilano encontrados na literatura. Percebe-se que os valores de energia livre superficial do aço inoxidável obtidos neste trabalho (35 – 48 mN/m) são similares aos reportados na literatura e com comportamento dispersivo/LW sempre dominante ao polar/ácido-base. Pode-se também observar que os valores de energia livre superficial do fluorsilano publicados são próximos aos caracterizados neste trabalho, visto que os mesmos apresentaram baixos valores de energia livre e reduzida componente polar.

Tabela 10 – Valores de energia livre superficial (mN/m) do aço inoxidável e fluorsilano encontrados na literatura.

| <i>Superfície</i> | γ^T | $\gamma^{d/LW}$ | $\gamma^{p/AB}$ | γ^- | γ^+ | <i>Modelo</i> | <i>Referência</i> |
|-------------------|------------|-----------------|-----------------|------------|------------|---------------|-------------------|
| 304 | 40 | 33,8 | 6,2 | - | - | OW | [65] |
| | 45,6 | 35,5 | 10,1 | - | - | OW | [66] apud [65] |
| | 44,0 | 40,1 | 3,9 | 19,3 | 0,2 | van Oss | [65] |
| | 42 | 30,5 | 11,5 | - | - | OW | [9] |
| | 48 | 36 | 12 | - | - | Wu | [9] |
| | 39,6 | 39,6 | 0 | 18,4 | 0 | van oss | [67] |
| 316 | 40,7 | 39 | 1,7 | | | van Oss | [68] |
| 430 | 47,4 | 40,6 | 6,8 | 23,3 | 0,5 | van oss | [69] |
| | 42,1 | 32,4 | 9,7 | - | - | OW | Neste Trabalho |
| | 48,1 | 33,8 | 14,3 | - | - | Wu | |
| | 35,0 | 32,4 | 2,6 | 16,7 | 0,1 | van Oss | |
| Fluorsilano | 7,9 | - | - | - | - | OW | [6] |
| | 14 | 11,1 | 1,9 | - | - | OW | [5] |
| | 10,5 | 9,6 | 0,9 | - | - | OW | Neste Trabalho |
| | 16,2 | 14,1 | 2,1 | | | Wu | |
| | 10,3 | 9,6 | 0,7 | 0,9 | 0,1 | van Oss | |

5.2.4 Morfologia Superficial

As imagens de interferometria ótica do revestimento depositado na superfície metálica estão expostas na figura 42 e mostram uma superfície irregular com vales e picos. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura confirmam a presença dessas irregularidades (figura 43b), mas também indicam que existem regiões com acabamento superficial regular (figura 43a). A tabela 11 expõe os parâmetros de rugosidade do revestimento revelando superiores valores para o fluorsilano em relação ao aço inoxidável em uma ordem de grandeza.

A heterogeneidade da morfologia superficial decorre do processo de vazamento não ser o ideal para a obtenção de filmes com acabamento superficial uniforme. Durante o processo de deposição, o espalhamento do silano e controle da espessura foram feitos através de um bastão de vidro (figura 16), fato que provocou a evaporação não uniforme da água e dos solventes, gradientes de espessura e regiões com excesso do revestimento em fase líquida que após a cura formam irregularidades na superfície (figura 44).

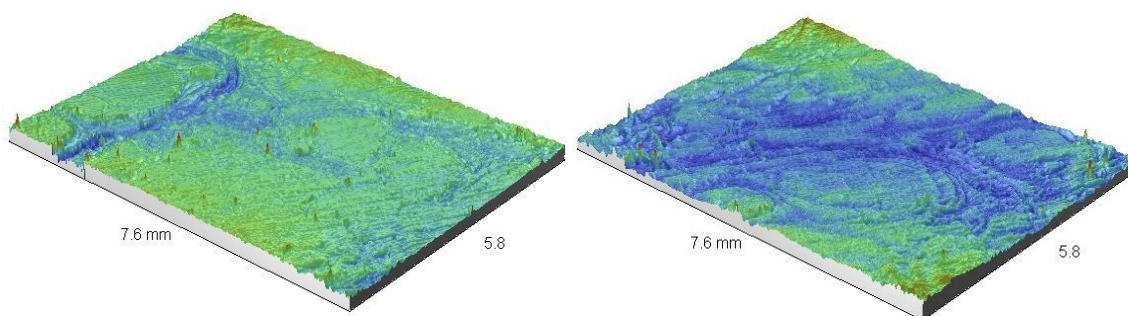


Figura 42 – Heterogeneidade superficial do revestimento. Imagens obtidas por interferometria ótica.

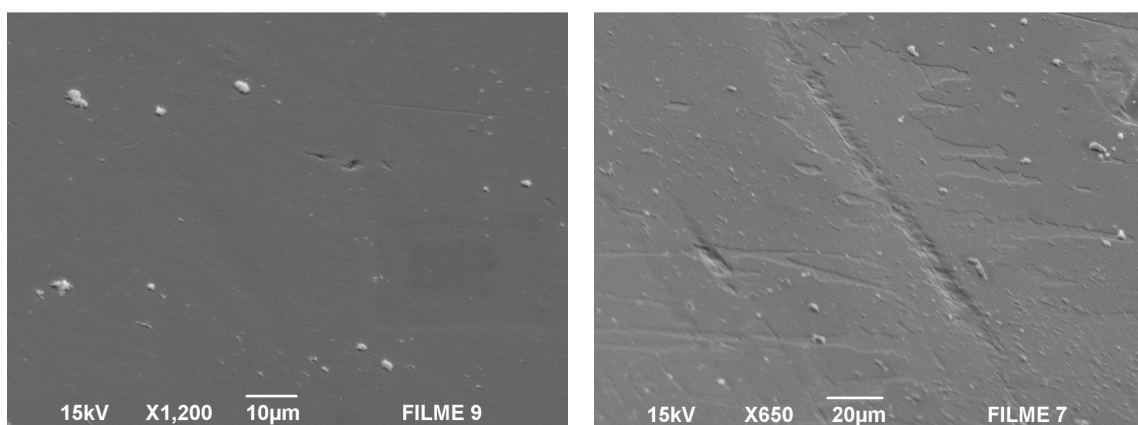


Figura 43 – Morfologia do revestimento, revelando regiões com acabamento superficial uniforme (a) e também locais com imperfeições (b). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 11 – Parâmetros de rugosidade do revestimento fluorsilano.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Revestimento Fluorsilano</i> |
|------------------|---------------------------------|
| Sa | 0,668 μm |
| Sq | 0,795 μm |
| St | 16,2 μm |

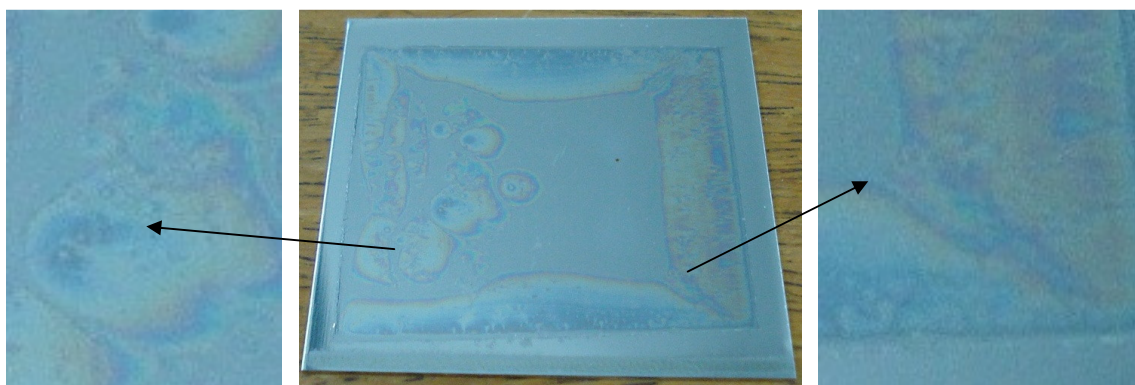


Figura 44 – Franjas de interferência, as quais são originadas pelos gradientes de espessura do revestimento.

5.2.5 Termogravimetria (TG)

A variação da massa do revestimento à base de fluorsilano em função do aumento da temperatura pode ser visualizada na figura 45. Nesta análise percebem-se três estágios de perda de massa. A primeira ocorre abaixo de 200°C e pode ser atribuída a evaporação de água e volatilização/decomposição de solventes orgânicos remanescentes. O segundo estágio ocorre a partir de 200°C e segue até 410°C, podendo ser atribuída a degradação dos grupos CH_2 ou SiO e SiC , com uma perda de massa de 19%. O terceiro estágio avança até 640°C com perda de massa de 12%, provavelmente imposta a degradação de grupos CF_x . O ensaio cessa a 870°C com a perda de massa total de 55%.

A partir desta caracterização pode-se apontar que a temperatura máxima de utilização do revestimento à base de fluorsilano é em torno de 200°C.

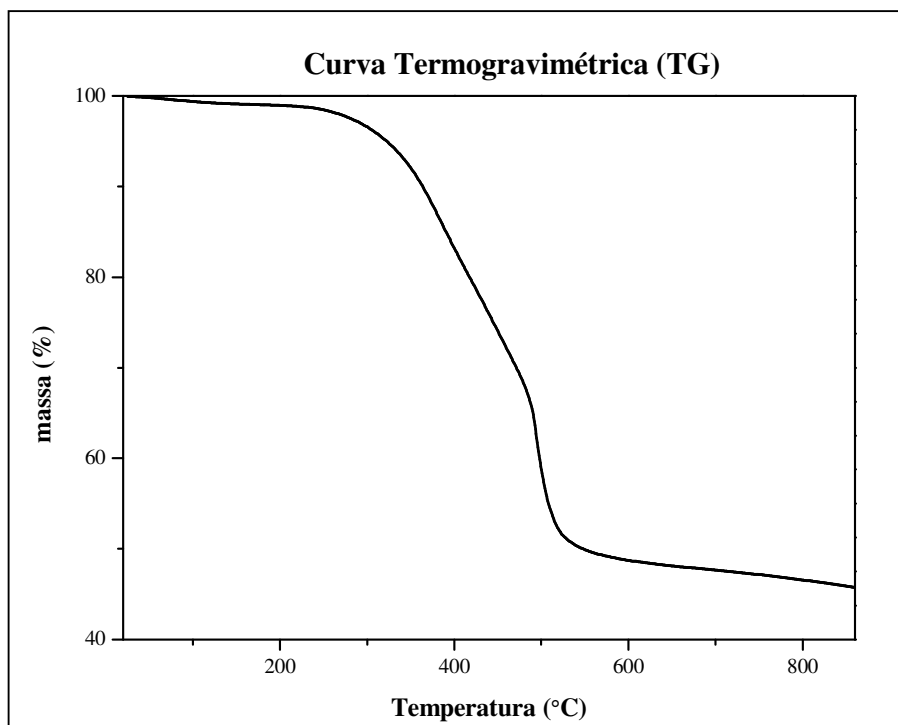


Figura 45 – Perda de massa do revestimento em função da temperatura.

5.3 Aplicação Tecnológica do Revestimento Fluorsilano

5.3.1 Hidrofobicidade e Oleofobicidade

Os ângulos de contato da água com as superfícies do revestimento fluorsilano e aço inoxidável estão expostas na figura 46. Comparando os ângulos mensurados experimentalmente com o valor teórico limitante para a mudança do comportamento molhante para não molhante (90°), percebe-se que a água foi molhante ao aço inoxidável e não molhante ao fluorsilano, com uma diferença de 45° .

A molhabilidade é um fenômeno resultante da interação molecular entre líquidos e sólidos em contato, portanto diretamente influenciada pela energia livre superficial das fases presentes. O comportamento hidrofóbico do fluorsilano deve-se a sua reduzida energia livre superficial, principalmente polar. Com relação à hidrofilicidade do aço inoxidável, os superiores valores da componente polar juntamente com a sua maior energia livre superficial justificam o comportamento hidrofílico da superfície metálica.

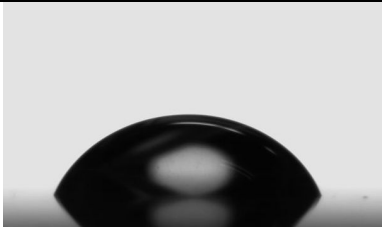
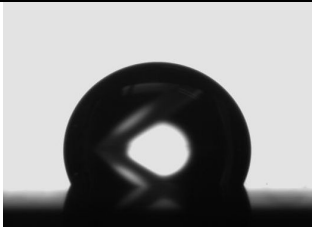
| <i>Aço Inoxidável AISI 430</i> | <i>Fluorsilano</i> |
|---|--|
|  |  |
| $\theta = 70,1^\circ \pm 1,9^\circ$ | $\theta = 115,0^\circ \pm 0,5^\circ$ |

Figura 46 – Ângulo de contato com a água, revelando o comportamento hidrofílico do aço inoxidável e hidrofóbico do fluorsilano.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os encontrados na literatura (tabela 12), observa-se coerência entre ambos, comprovando o comportamento hidrofílico do aço inoxidável e hidrofóbico do fluorsilano.

Tabela 12 – Ângulos de contato da água com do aço inoxidável e fluorsilano encontrados na literatura.

| <i>Superfície</i> | <i>θ</i> | <i>Referência</i> |
|--------------------|----------------------------|-------------------|
| Aço Inoxidável 304 | 87° | [19] |
| | 68° | [10] |
| | 65° | [9] |
| Aço Inoxidável 316 | 78° | [39] |
| | 83° | [70] |
| Fluorsilano | 119° | [6] |
| | 100° | [5] |
| | 115° | [43] |
| | 108° | [44] |
| | 112° | [45] |

Com relação à molhabilidade do aço inoxidável e fluorsilano a óleos, a figura 47 ilustra os ângulos de contato desses materiais com o n-hexadecano, PDMS e óleo de soja. A superfície metálica apresentou considerável interação aos óleos, principalmente n-hexadecano e PDMS, exibindo espalhabilidade praticamente total ($\theta \approx 0^\circ$). O fluorsilano revelou ângulos superiores, demonstrando ser mais oleofóbico que o aço inoxidável. Os óleos são líquidos apolares e tal característica confere-lhes boa interação a superfícies dispersivas, como por

exemplo, o aço inoxidável caracterizado neste trabalho. Por outro lado, o fluorsilano mostrou reduzida componente dispersiva, o que justifica sua baixa interação a líquidos apolares.

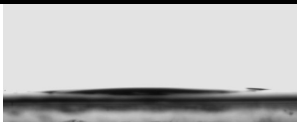


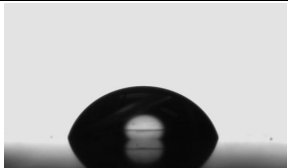
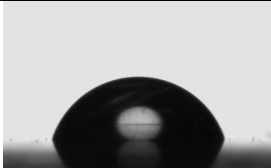

| <i>Superfície</i> | <i>Óleos</i> | | |
|--|--|---|--|
| | <i>n-hexadecano</i> | <i>PDMS</i> | <i>Óleo de Soja</i> |
| <i>Aço Inoxidável AISI 430</i> |  $\theta < 5,0^\circ$ |  $\theta < 5,0^\circ$ |  $\theta = 28,6^\circ \pm 3,4^\circ$ |
| <i>Fluorsilano</i> |  $\theta = 74,9^\circ \pm 1,0^\circ$ |  $\theta = 69,7^\circ \pm 1,6^\circ$ |  $\theta = 76,8^\circ \pm 0,3^\circ$ |

Figura 47 – Molhabilidade a óleos do aço inoxidável e fluorsilano, revelando o comportamento oleofóbico do revestimento.

Em outros estudos visando avaliar o comportamento oleofóbico de superfícies revestidas com fluorsilanos foram encontrados ângulos de 65° para n-hexadecano ^[5] e 68° para PDMS ^[46]. Esses valores são próximos aos obtidos neste trabalho, entretanto apresentam-se inferiores aos mensurados. Portanto, os ângulos caracterizados condizem com os resultados da literatura e confirmam a capacidade repelente a óleos do fluorsilano.

De acordo com a literatura ^[31], propriedades como viscosidade e baixa tensão superficial dos óleos dificultam a obtenção de superfícies aptas a apresentarem elevados ângulos de contato com essa classe de líquidos. Recentemente em estudo do MIT ^[71] foi desenvolvido um material super oleofóbico, cujas características apresentavam: rugosidade nanométrica, superfície com curvatura específica e baixa energia livre superficial. Nesse material, a mínima instabilidade termodinâmica da superfície decorre em razão a presença de grupos CF_2 e CF_3 na sua estrutura. Portanto, baseado na estabilidade termodinâmica a interações dispersivas dos grupos CF_x , materiais altamente repelentes a óleos vem sendo desenvolvidos.

Outro fator relevante do fluorsilano foi a capacidade de repelir tanto líquidos polares (água) quanto apolares (óleos). Novamente a alta energia da ligação C-F, a qual repele ligações dispersivas e polares é uma grande virtude dos fluorsilanos.

5.3.2 Antiaderência

A figura 48 apresenta os resultados de adesão da resina epóxi com as superfícies do fluorsilano e aço inoxidável. Após a deposição do fluorsilano percebe-se a redução significativa da tensão necessária para romper a interface epóxi/superfície.

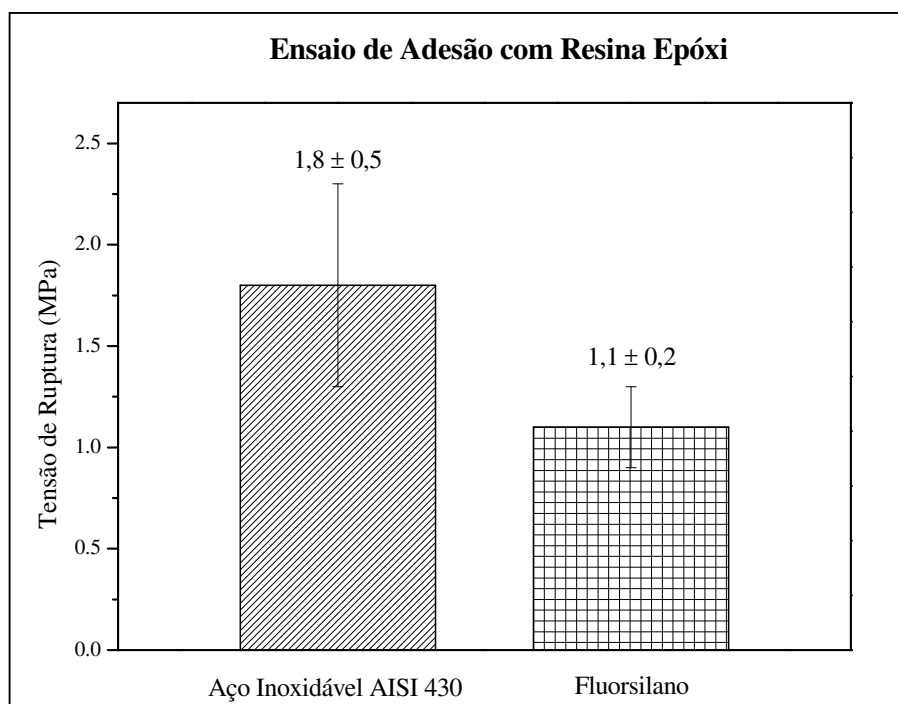


Figura 48 – Resultado do ensaio pull-off do aço inoxidável e fluorsilano com a resina epóxi, revelando superior comportamento antiaderente do revestimento.

Conforme citado na revisão teórica, a adesão é influenciada pelas componentes termodinâmicas e mecânicas. Essa afirmação pode ser visualizada matematicamente na equação da energia de fratura (G_o) (eq. 28) onde o efeito da energia livre superficial está inserido no trabalho de adesão termodinâmico (W_a) e a componente mecânica na variável ψ .

$$G_o = W_a + \psi \quad (28)$$

De acordo com a equação do trabalho da adesão termodinâmica (eq. 25, representada pelo modelo de OW), a energia necessária para desfazer a interface entre duas superfícies é função da energia livre superficial de cada fase.

$$W_{i/j} = 2(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_i^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}) \quad (25)$$

A resina epóxi revela forte caráter polar e por esse motivo torna-se um adesivo intensamente utilizado nas indústrias de revestimentos poliméricos devido ao comportamento aderente a inúmeras superfícies. De acordo com a equação 25, somente componentes de mesma natureza contribuem para o trabalho de adesão, portanto se houver reduzida componente polar em uma determinada superfície, a mesma não apresentará afinidade aos grupos polares da resina epóxi, tornando-se antiaderente ao polímero. Deste modo, a reduzida energia livre superficial, principalmente polar do fluorsilano restringiu a contribuição do trabalho de adesão termodinâmico no fenômeno de adesão e tornou-se a justificativa para o efeito antiaderente à resina epóxi.

Apesar da energia livre superficial apresentar inferior ordem de grandeza (mN/m) em relação a adesão (MPa), pequenas alterações nessa propriedade termodinâmica reduzem os valores de W_a e, por conseguinte, diminuem a adesão [32]. Por esse motivo, apesar do inferior acabamento superficial do fluorsilano em relação ao aço inoxidável, a menor energia livre superficial do revestimento contribuiu para o efeito termodinâmico se sobressair ao fator mecânico no comportamento antiaderente.

O efeito antiaderente do fluorsilano concorda com o trabalho de Critchlow *et. al* (2006) [6], estudo no qual também houve redução da tensão necessária para romper a interface da resina epóxi com substratos de aço inoxidável após aplicação desse revestimento. Portanto, o efeito antiaderente a resinas poliméricas do fluorsilano foi novamente comprovado neste trabalho, fato que o torna um material atrativo para revestir moldes e ferramentais das indústrias que processam resina epóxi e também outras resinas poliméricas processadas a temperaturas inferiores a 200°C.

6. CONCLUSÕES

Através do ensaio de espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS) foi possível detectar a presença de carbono na superfície do aço inoxidável limpo por acetona. Esse resultado indica a existência de um filme orgânico contaminante na superfície metálica o qual minimiza o efeito polar dos óxidos e hidróxidos metálicos da camada passiva.

As amostras de aço inoxidável limpas com solução piranha e plasma Ar/H₂ apresentaram superior energia livre superficial e hidrofilicidade em comparação às amostras limpas por acetona. Atribuem-se tais resultados a redução da espessura do filme orgânico e, por conseguinte, na maior contribuição polar dos óxidos e hidróxidos metálicos.

As superfícies metálicas limpas com solução piranha apresentaram-se oxidadas, característica que ficou mais evidente quando as amostras tratadas foram expostas à temperatura de 200°C. O tratamento por plasma também alterou a morfologia da superfície eliminando algumas irregularidades devido ao efeito físico dos átomos de argônio.

Os resultados de energia livre superficial e molhabilidade dos tratamentos a plasma e solução piranha indicaram, em relação à limpeza com acetona, melhorar a limpeza superficial do aço inoxidável. Partindo do ponto de vista que a menor contaminação superficial contribui para a formação de interfaces metal/revestimento mais resistentes, os dois tratamentos propostos demonstram ser eficientes para aumentar a adesão entre o silano e o aço inoxidável.

Em termos comparativos, o tratamento por plasma demonstrou ser mais eficiente, pois proporcionou maior grau de limpeza devido aos superiores valores de energia livre e hidrofilicidade, menor alteração na morfologia da superfície metálica, inferior tempo de processo e baixa geração de resíduos, fato que o torna um tratamento ecologicamente correto. Por outro lado, o aparato experimental do processo por plasma é mais oneroso e complexo, característica oposta à simplicidade experimental da solução piranha.

As caracterizações de espectroscopia Raman, FTIR e XPS possibilitaram detectar os elementos químicos e grupos funcionais que constituem o revestimento à base de fluorsilano. As análises revelaram que o *primer* é composto de silanóis (Si-OH), ligações Si-O-Si, C-H e grupos epóxi que funcionalizam as nanosílicas. A caracterização por FTIR do fluorsilano em fase líquida (Dynasylan® SIVO 112) revelou a presença de silanóis e grupos CF_x. A existência de silanóis no *primer* e no fluorsilano sugere a formação de uma interface covalente Si-O-Si entre os dois componentes e também internamente no *primer*.

A análise de XPS do revestimento fluorsilano revelou considerável presença de flúor na superfície, confirmando que o fluorsilano fica exposto à superfície externa e o *primer* atua como revestimento intermediário entre o metal e o fluorsilano. A presença de grupos CF_3 , CF_2 e CF na superfície do revestimento foi comprovada por XPS, expondo uma relação CF_3/CF_2 igual a 0,19. Esta razão indica que o fluorsilano utilizado é formado por 13 átomos de flúor (FAS13 - $[(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]$) e com o grupo CF_3 exposto a superfície externa.

O revestimento a base de fluorsilano apresentou reduzida energia livre superficial com caráter dispersivo/Lifshitz-van der Waals dominante e baixíssima componente polar/ácido-base. Com relação ao aço inoxidável, a energia livre da sua superfície apresentou-se superior a do revestimento e com prevalência caráter dispersivo/Lifshitz-van der Waals.

A termogravimetria revelou que a temperatura de degradação térmica do revestimento inicia a 200°C , indicando que essa é a temperatura máxima de utilização do material.

As análises de microscopia eletrônica de varredura e interferometria ótica mostraram que o revestimento depositado na superfície metálica apresentou regiões irregulares devido ao processo de deposição (vazamento) proporcionar gradientes de evaporação da água e solventes e, conseqüentemente na heterogeneidade da morfologia superficial.

Com relação à molhabilidade do revestimento, pôde-se evidenciar que o mesmo apresentou comportamento hidrofóbico e oleofóbico; característica não demonstrada pelo aço inoxidável. A baixa interação do fluorsilano a líquidos polares e apolares deve-se a sua reduzida energia livre superficial tanto polar/ácido-base como dispersiva/Lifshitz-van der Waals, resultado decorrente da presença de estáveis grupos CF_x (CF , CF_2 e CF_3) na sua estrutura. Outra importante resposta foi o comportamento hidrofóbico e oleofóbico de maneira comutativa, característica que expõe a versatilidade de aplicação repelente a líquidos do fluorsilano. Portanto, o revestimento à base de fluorsilano apresentou-se como uma alternativa interessante para aplicações que requerem baixa interação a água e óleos; principalmente para componentes concebidos de aços inoxidáveis.

Os resultados do ensaio de adesão revelaram que o revestimento demonstrou em relação ao aço inoxidável, inferior valor de tensão de ruptura da interface com a resina epóxi; expondo assim maior comportamento antiaderente. Essa característica pode ser explicada pela menor energia livre superficial do revestimento, propriedade que exerce função direta no fenômeno de adesão termodinâmico e, por conseguinte, na adesão prática. A deposição de fluorsilanos em moldes e ferramentais das indústrias que manufaturam componentes à base de materiais poliméricos é uma alternativa interessante a ser desenvolvida, pois o

comportamento antiaderente do fluorsilano pode acarretar no menor tempo de desmoldagem dos componentes fabricados.

Como conclusão final, o fluorsilano demonstrou ser um revestimento eficaz para repelir água e óleos e comportar-se como material antiaderente a resina epóxi; resultados atribuídos a baixa energia livre superficial do revestimento fluorsilano. Contudo, ele também se torna uma alternativa interessante para revestir a superfície hidrofílica, oleofílica e aderente a resina epóxi do aço inoxidável.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Submeter as amostras metálicas tratadas com plasma Ar/H₂ e solução piranha ao ensaio de XPS, a fim de verificar se a alteração da energia livre superficial e molhabilidade são ocasionadas pela redução do teor de carbono na superfície.

Realizar o ensaio de interferometria ótica nas amostras submetidas aos tratamentos por plasma Ar/H₂ e solução piranha, pois esta caracterização proporcionaria resultados quantitativos (parâmetros de rugosidade) e imagens tridimensionais sobre as alterações na morfologia da superfície.

Realizar ensaio de adesão do revestimento com as amostras de aço inoxidável tratadas com os diferentes procedimentos de limpeza, a fim de avaliar de maneira experimental se os tratamentos de limpeza realmente aumentam a adesão metal/revestimento.

8. REFERÊNCIAS

- [1] - BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. - **Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies** - CRC Press, 1998, 592p;
- [2] - RAGONE, D.V. – **Thermodynamics of Materials** – Volume II, John Wiley & Sons, New York, 1995;
- [3] - GIBBS, J.W.; – **The Collected Works of J. Willard Gibbs** - Vol. 1, Thermodynamics, Yale Univ. Press, New Haven, 1928;
- [4] - BERG, J. C. - **Wettability** - Surfactant Science Series, Volume 49, Dekker, 1993;
- [5] – GIESSLER, S.; JUST, E.; STÖRGER, R. - **Easy-to-clean properties – Just a temporary appearance?** - Thin Solid Films 502 (2006) 252 – 256;
- [6] - CRITCHLOW, G.W.; LITCHFIELD, R.E.; SUTHERLAND, I., GRANDYA, D.B.; WILSON, S. - **A review and comparative study of release coatings for optimised adhesion in resin transfer moulding applications** - International Journal of Adhesion & Adhesives 26 (2006) 577–599;
- [7] - SAIKHWAN, P.; GEDDERT, T.; AUGUSTIN, W.; SCHOLL, S.; PATERSON, W.R.; WILSON, D.I. - **Effect of surface treatment on cleaning of a model food soil** - Surface & Coatings Technology 201 (2006) 943–951;
- [8] ZHAO, Q.; LIU, Y.; ABEL, E.W. - **Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films** - Journal of Colloid and Interface Science 280 (2004) 174–183;
- [9] - ZHAO, Q.; LIU, Y.; ABEL, E.W. - **Surface Free Energies of Electroless Ni–P Based Composite Coatings** - Applied Surface Science 240, 441–451, 2004;
- [10] - SANTOS, O.; NYLANDER, T; ROSMANINHO, R; RIZZO, G.; YIANTSIOS S; ANDRITSOS, KARABELAS N., MEULLER-STEINHAGEN, H.; MELO L.; PETERMANN, GABET, C.; BRAEM, A; TREAGARDH, C.; M. PAULSSON - **Modified Stainless Steel Surfaces Targeted to Reduce Fouling—Surface Characterization** - Journal of Food Engineering 64, 63–79, 2004;
- [11] - LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K.; - **Wettability of PVD compound materials by lubricants** - Surface and Coatings Technology 165 (2003) 51–57;
- [12] - LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K.; - **The influence on surface free energy of PVD-coatings** - Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 755-760;
- [13] - ZISMAN, W.A. - **in Advances in Chemistry Series 43** (R.F.Gould, ed), American Chemical Society, Washington, D.C., 1964, p.1;
- [14] - COULSON, S. R.; WOODWARD, I. S.; BADYAL, J. P. S. - **Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films** - Chem. Mater. 2000, 12, 2031-2038;

- [15] - MOSTEFAÏ, M.; AURIAC, Y.; SHANAHAN, M. E. R.; BRESSAN, J.; MESLIF, A. - **Use of fluoroalkylsilanes as non-stick coatings for thermal by-products of linoleic acid** - International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 20, Issue 3, 2000, Pages 257-261;
- [16] – TOMŠIČ, B.; SIMONČIČ, B.; OREL, B.; ČERNE, L.; TAVČER, P. F.; ZORKO, M.; JERMAN, I.; VILČNIK, A.; KOVAČ, J. - **Sol-gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties** - J Sol-Gel Sci Technol 2008, 57, 47;
- [17] - ZHANG, F.; KANG, E.; NEOH, WANG, P.; TAN, K.L. - **Surface modification of stainless steel by grafting of poly(ethylene glycol) for reduction in protein adsorption** - Biomaterials 22, Singapore, p. 1541-1548, set. 2000;
- [18] - NAVABPOUR, P.; TEER, D.G.; HITT, D.J.; GILBERT, M. - **Evaluation of non-stick properties of magnetron-sputtered coatings for moulds used for the processing of polymers** - Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3802–3809;
- [19] - MANTEL, M.; WIGHTMAN, J. P. - **Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel** - Surface and Interface Analysis, vol. 21, 595-605 (1994);
- [20] - RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. - **Advanced surface coatings: a hand book of surface engineering**. Glasgow: Blackie, 1991. 368p;
- [21] - ADAMSON, A. W. - **Physical Chemistry of Surface** - John Wiley & Sons, Inc, 1990;
- [22] – SPERLING, L.H – **Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction** – John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 1998. 397p;
- [23] - OSS V.; JU, L.; CHAUDHURY, M.K.; GOOD, R.J. - J. Colloid. Inter. Sci., 111, 1986;
- [24] - ISRAELACHVILI, J. N.; - **Intermolecular and Surface Forces** - New York, Academic Press ed. 90, 2003;
- [25] - BERTHELOT, D. - Compt. Rend., 126, 1898;
- [26] - FOWKES, F. M. – J.Phys. Chem. 66:382, 1962
- [27] - OWENS, D. K.; WENDT R.C.- **Estimation of the Surface Free Energy of Polymers**, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741, 1969;
- [28] - WU, S.: J. Polym. Sci. Part C, 34, 19, 1971;
- [29] - YOUNG. T. – Phil. Transn. – 95:65, 82, 1805;
- [30] - GENNES, PIERRE-GILLES DE; QUÉRÉ, D; BROCHARD-WYART, F.; - **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves** – Springer-Verlang, 2003;
- [31] – KIURU, M.; ALAKOSKI, E. - **Low sliding angles in hydrophobic and oleophobic coatings prepared with plasma discharge method** - Materials Letters 58 (2004) 2213–2216;

- [32] - PACKHAM, D.E. - **Surface energy, surface topography and adhesion**-International Journal of Adhesion & Adhesives 23, Bath UK, p.437-448, abr. 2003;
- [33] - DUPRÉ, A. - **Theorie Mecanique de la Chaleur**, Paris;. p. 368, 1869;
- [34] – PHAM, H.Q.; MARKS, M.J. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology Epoxy Resin**, John Wiley & Sons, New York, 2004;
- [35] – RUSHING, R.A.; THOMPSON, C.; CASSIDY, P.E. - **Investigation of polyamine quinones as hydrophobic curatives for epoxy resins** - J. Applied Polymer Science 1994, 53, 121;
- [36] – ZHANG, S.; ZENG, X.; TANG, Z.; TAN, M. J. - **Exploring the Antisticking Properties of Solid Lubricant Thin Films in Transfer Molding** - International Journal of Modern Physics B, 2002, 16, 1080;
- [37] - DIBENEDETTO, A.T. - **Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review** - Materials Science and Engineering A 302 (2001) 74–82;
- [38] – ZHU, D., WIM, J.; OOIJ, VAN - **Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane** - Progress in Organic Coatings, Volume 49, Issue 1, January 2004, Pages 42-53;
- [39] - KANG, C; LEE, Y. - **The surface modification of stainless steel and the correlation between the surface properties and protein adsorption** - J Mater Sci:Mater Med 18. Springer Science + Business Media, LLC, p.1389-1398, fev. 2007;
- [40] – SONG, J.-H.; SAKAI, M.; YOSHIDA, N.; SUZUKI, S.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. - **Dynamic hydrophobicity of water droplets on the line-patterned hydrophobic surfaces** - Surface Science 600 (2006) 2711–2717;
- [41] – LEMAL, D. M. - **Perspective on Fluorocarbon Chemistry** - J. Org. Chem., 2004, 69 (1), pp 1–11;
- [42] –LEWANDOWSKI, G.; MEISSNER, E.; MILCHERT, E. - **Special applications of fluorinated organic compounds** - Journal of Hazardous Materials A136 (2006) 385–391;
- [43] – BHUSHANA, B.; CICHOMSKI, M. - **Nanotribological characterization of vapor phase deposited fluorosilane self-assembled monolayers deposited on polydimethylsiloxane surfaces for biomedical micro-/nanodevices** - J. Vac. Sci. Technol. A Volume 25, Issue 4, pp. 1285-1293, July 2007;
- [44] – SONG, J.-H.; SAKAI, M.; YOSHIDA, N.; SUZUKI, S.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. - **Dynamic hydrophobicity of water droplets on the line-patterned hydrophobic surfaces** - Surface Science 600 (2006) 2711–2717;
- [45] – SUGIMURA, H.; USHIYAMA, K.; HOZUMI, A.; TAKAI, O. - **Lateral force on fluoroalkylsilane self-assembled monolayers dependent on molecular ordering** - J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 20, No. 1, Jan/Feb 2002;

- [46] – EXTRAND, C.W. – **Spontaneous Spreading of Viscous Liquid Drops** – Journal of Colloid and Interface Science, 157, 72-76 (1993);
- [47] – HERMAS, A.A. - **XPS analysis of the passive film formed on austenitic stainless steel coated with conductive polymer** - Corrosion Science, Volume 50, Issue 9, September 2008, Pages 2498-2505;
- [48] – SILVA, R. C. R.; MOHAMED, R. S.; BANNWART, A. C. - **Wettability alteration of internal surfaces of pipelines for use in the transportation of heavy oil via core-flow** - Journal of Petroleum Science and Engineering 51 (2006) 17– 25;
- [49] – PERENI, C.I.; ZHAO, Q.; LIU, Y.; ABEL, E. - **Surface free energy effect on bacterial retention** - Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 48 (2006) 143–147;
- [50] - TAKEDA, S.; FUKAWA, M.; HAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K. - **Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films** - Thin Solid Films 339, p.220-224, jul. 1998;
- [51] - ABREU, C.M.; CRISTOBAL, M.J.; NÓVOA, X.R.; PENA, G.; PÉREZ, M.C.; RODRÍGUEZ, R.J. - **Modifications of the stainless steels passive film induced by cerium Implantation** - Surface and Coatings Technology 158 –159 (2002) 582–587;
- [52] – KELLER, P.; STREHBLOW, H.H. - **XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄** - Corrosion Science 46 (2004) 1939–1952;
- [53] – MANTEL, M.; RABINOVICH, Y.I.; WIGHTMAN, J.P.; YOON, R.-H. – **A Study of Hydrophobic Interactions between Stainless Steel and Silanated Glass Surface Using Atomic Force Microscopy** – Journal of Colloid and Interface Science, 170, 203-214 (1995);
- [54] - WEI, J.; RAVN, D. B.; GRAM, L.; KINGSHOTT, P. - **Stainless steel modified with poly(ethylene glycol) can prevent protein adsorption but not bacterial adhesion** - Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 32 (2003) 275-291;
- [55] –TANG, S.; KWON, O.-J.; LU, N.; CHOI, H.-S. - **Surface characteristics of AISI 304L stainless steel after an atmospheric pressure plasma treatment** - Surface & Coatings Technology 195 (2005) 298– 306;
- [56] - CARDOSO, R. P.; MALISKA, A. M.; MALISKA, C. R. - **Experimental and Numerical Analysis of the Nickel Deposition and Diffusion using Plasma in a Confined Anode-Cathode Configuration** - Diffusion and Defect Data, Solid State Data. Part A, Defect and Diffusion Forum, v. 283, p. 183-189, 2009;
- [57] – CONSONI, D.R.; BINDER, C.; PAVANATI, H.C.; DE MELLO, J.D.B.; KLEIN, A.N. - **Estudo da Porosidade Superficial e do Comportamento Tribológico de Amostras de Ferro Puro Sinterizadas por Plasma** - Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, n. 3, 117-120, 2007;

- [58] – MAFRA, M, - **Estudo dos Mecanismos de Limpeza por Plasma: Interação Pós-Descarga Ar-O₂ e Hexatriacontano** – Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2008;
- [59] – SANTOS, M.A.; SILVA H.R.T.; MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R. - **Oil removal and nitriding of sintered parts using a DC discharge** - Surface & Coatings Technology 195 (2005) 198– 203;
- [60] - VAFAEI, S.; PODOWSKI, M. Z.; - **Theoretical Analysis On The Effect Of Liquid Droplet Geometry On Contact Angle** - Nuclear Engineering and Design 235, 1293–1301, 2005;
- [61] – HSIEH, J.H.; LI, C. - **Effects of hollow cathode and Ar/H₂ ratio on plasma cleaning of Cu leadframe** - Thin Solid Films 504 (2006) 101 – 103;
- [62] – SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER G.C.; MORRILL, T.C. - **Spectrometric Identification of Organic Compounds** - John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [63] WANG, J-H.; CHEN, J-J.; TIMMONS R. B. - **Plasma Synthesis of a Novel CF₃-Dominated Fluorocarbon Film** - Chem. Mater. 1996, 8, 2212-2214;
- [64] YAN, L.; WANG, K.; WU, J.; YE, L. - **Characterization of fluoroalkylsilane monolayer on polystyrene sphere arrays after plasma treatment** - Surface Science 601 (2007) 1394–1402;
- [65] – MICHALSKI, M-C.; DESOBRY, S.; PONS M-N.; HARDY, J. - **Adhesion of Edible Oils to Food Contact Surfaces** - JAOCS 75, 447–454 (1998);
- [66] - Germain, C.- **Caractérisation superficielle d'encre et de polymères dans le but de prévoir leur adhérence**, Ph.D. Thesis, Université Lyon I, France, 1994;
- [67] – ZHAO, Q., LIU, Y. - **Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion** - Journal of Food Engineering 72 (2006) 266–272;
- [68] - LIU ,Y.; ZHAO, Q. ; WANG, C.; WANG, S.; MÜLLER-STEINHAGEN, H. - **Development and Evaluation of Ni-Cu-P-Ptfe Composite Coatings to Minimize Microbial Adhesion** - 2005. ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications Kloster Irsee, Germany, 2005;
- [69] – Jullien, C., Benezech T.; Carpentier, B; Lebre, V.; Faille, C. - **Identification of surface characteristics relevant to the hygienic status of stainless steel for the food industry** - Journal of Food Engineering 56 (2002) 77–87;
- [70] - BEUF, M.; RIZZO, G.; LEULIET, J. C.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; YIANTSIOS, S. KARABELAS, A.; BENEZECH, T. - **Fouling and Cleaning of Modified Stainless Steel Plate Heat Exchangers Processing Milk Products** - ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications Santa Fe, New Mexico, USA, 2003;

[71] - TUTEJA, A.; CHOI, W.; MA, M.; MABRY, J. M.; MAZZELLA, S. A.; RUTLEDGE, G. C.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E.; - **Designing Superoleophobic Surfaces** – Science December 2007, Vol. 318. no. 5856, pp. 1618 – 1622;

ANEXO A – Delineamento Experimental da Solução Piranha

Através de uma revisão bibliográfica foram encontrados trabalhos utilizando a solução piranha para limpezas superficiais. Porém, uma discrepância nas variáveis tempo e temperatura foi apresentada, gerando a necessidade de testes preliminares.

Em um primeiro momento foi desenvolvido um delineamento experimental 2^3 , ou seja, dois parâmetros (tempo e temperatura) com três níveis para cada parâmetro (tabela 13). As concentrações do ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ficaram estabelecidas em 4:1. Todas as combinações testadas estão na tabela 14. O procedimento experimental adotado para o ataque piranha foi igual ao descrito no capítulo 4.2.1.

Tabela 13 – Metodologia para o delineamento experimental.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Tempo (min)</i> | <i>Amostras</i> | <i>Respostas</i> |
|-------------------------|--------------------|------------------------|--|
| 20, 50, 80 | 15, 37, 60 | 2 para cada combinação | 5 valores de ângulo de contato (água) para cada combinação |

Tabela 14 – Combinações testadas no delineamento.

| <i>N</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Tempo (min)</i> |
|----------|-------------------------|--------------------|
| 1 | 20 | 15 |
| 2 | 20 | 37 |
| 3 | 20 | 60 |
| 4 | 50 | 15 |
| 5 | 50 | 37 |
| 6 | 50 | 60 |
| 7 | 80 | 15 |
| 8 | 80 | 37 |
| 9 | 80 | 60 |

As respostas do primeiro teste podem ser visualizadas nas figuras 49 e 50. Na figura 49 está apresentada uma superfície de resposta dos ângulos de contato da água em função do tempo e temperatura de ataque e na figura 50 a melhor visualização do efeito das variáveis (tempo e temperatura) no comportamento do ângulo de contato. Percebe-se que a temperatura proporcionou maior contribuição para a redução do ângulo de contato, revelando superior

eficiência para a limpeza superficial. Esse fato leva a crer que a solução piranha é termodinamicamente ativada. A partir dessa conclusão, o próximo delineamento foi desenvolvido para a temperatura de 80°C com variação para os tempos de ataque (20, 40 e 60 minutos).

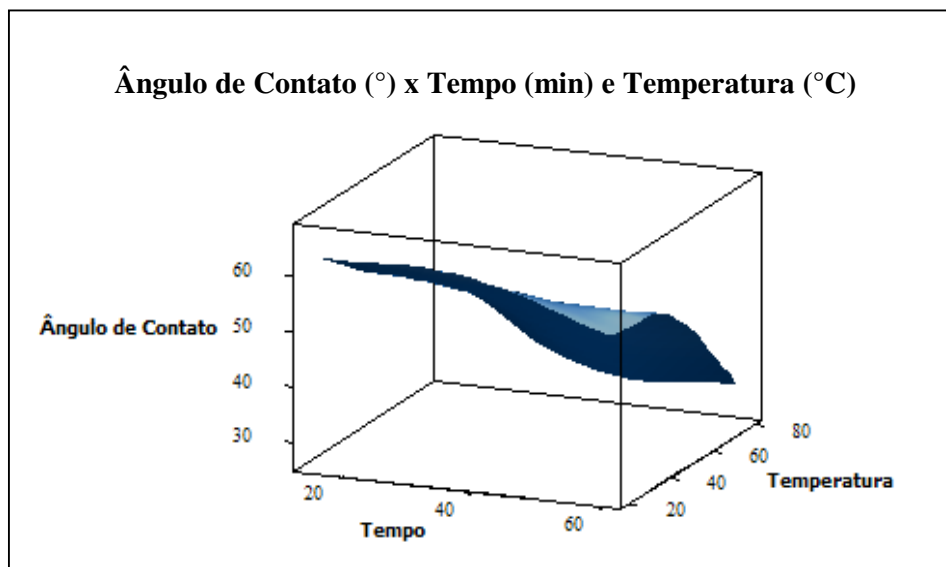


Figura 49 - Superfície de resposta da molhabilidade para a limpeza com solução piranha.

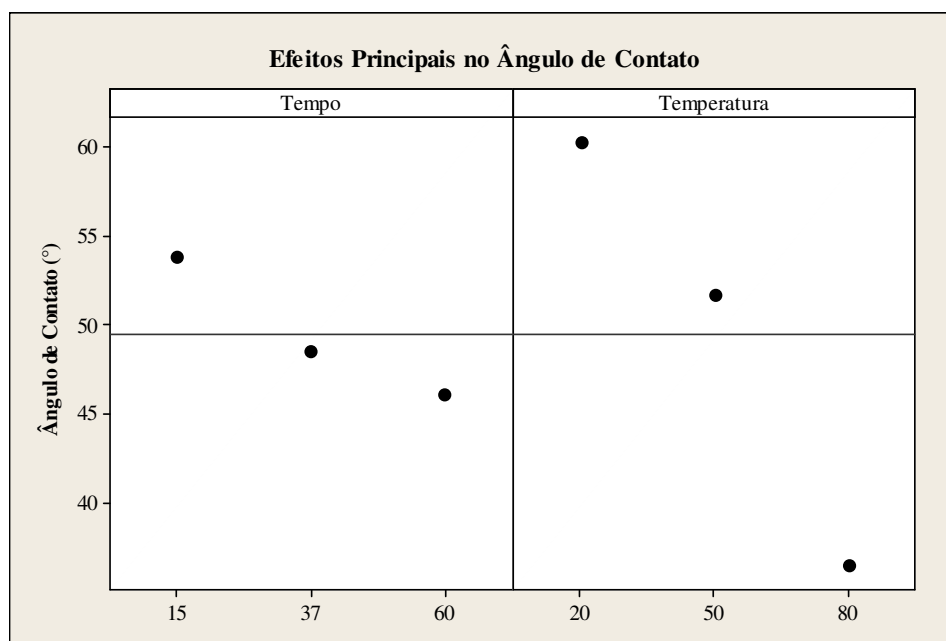


Figura 50 – Contribuição dos efeitos principais para o ângulo de contato à água.

Neste novo delineamento, além da caracterização da molhabilidade, também foi calculada a energia livre superficial. A tabela 15 expõe os detalhes do experimento, a tabela

16 mostra os valores da molhabilidade e energia livre superficial e a figura 51 exibe um gráfico comparativo entre o ângulo de contato e a energia livre superficial polar.

Esse gráfico ajuda a compreender que o aumento da polaridade reflete na redução do ângulo de contato, devido à maior exposição dos grupos polares da superfície metálica, em razão a redução da espessura do filme contaminante. Partindo do princípio que a maior espalhabilidade da água é proporcional a eficiência da limpeza superficial, os parâmetros tempo e temperatura escolhidos foram 60 minutos e 80°C.

Tabela 15 – Metodologia aplicada no segundo ensaio com a solução piranha.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Tempos (min)</i> | <i>Número de Amostras (molhabilidade)</i> | <i>Número de Amostras (energia livre superficial)</i> |
|------------------------------------|--------------------------------|--|--|
| 80 | 20, 40 e 60 | 3 com 2 gotas por amostra | 3 com 2 gotas por amostra |

Tabela 16 – Molhabilidade e energia livre superficial para a temperatura de 80°C.

| <i>Tempo (min)</i> | <i>Ângulo de Contato (°)</i> | <i>γ^T (mN/m)</i> | <i>γ^d (mN/m)</i> | <i>γ^p (mN/m)</i> |
|---------------------------|-------------------------------------|--|--|--|
| 0 | 70,1 | 42,1 | 32,4 | 9,7 |
| 20 | 23,9 | 70,4 | 36,9 | 33,5 |
| 40 | 18,1 | 72,7 | 37,2 | 35,5 |
| 60 | 11,1 | 73,3 | 33,0 | 40,3 |

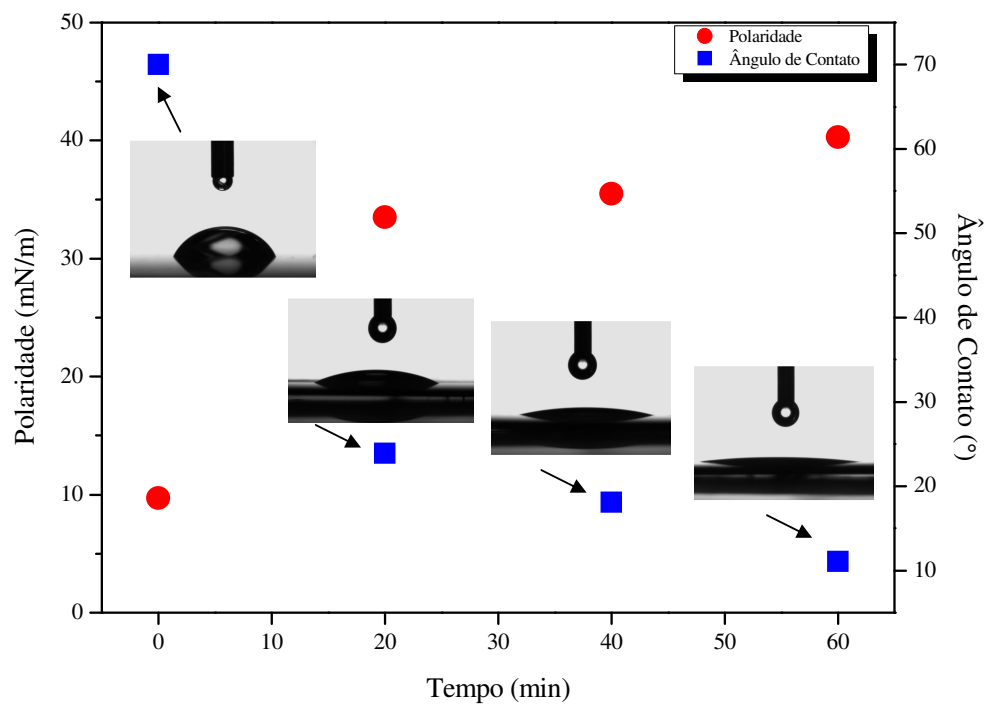


Figura 51 – Gráfico com o comportamento da molhabilidade e polaridade em decorrer do tempo de ataque.

ANEXO B - Delineamento Experimental da Limpeza a Plasma

Após testes preliminares, optou-se por realizar a limpeza via plasma com os gases argônio e/ou hidrogênio. A utilização do argônio produz efeito físico, ou seja, os átomos não reativos de argônio arrancam os contaminantes da superfície devido a elevada energia cinética. Por outro lado, o hidrogênio tem efeito químico com a formação de ligações químicas entre os contaminantes e os íons. A combinação dos dois processos também é possível, fato que pode potencializar o efeito da limpeza ^[61].

Para definir qual dos gases seria utilizado ou até mesmo uma combinação entre ambos, um delineamento experimental foi realizado. No delineamento também foram analisados os tempos de tratamento. Os demais parâmetros (voltagem, pressão e corrente) foram mantidos constantes (tabela 5). O experimento foi definido com sendo 2^2 com ponto central. A tabela 17 expõe os parâmetros do experimento.

Tabela 17 – Parâmetros e combinações do delineamento experimental.

| Combinação | Gás | Tempo | Simbologia (Gás,Tempo) |
|-------------------|-----------------------------|--------------|-------------------------------|
| 1 | 100% Ar | 1 min | +1,-1 |
| 2 | 100% H ₂ | 1 min | -1,-1 |
| 3 | 100% Ar | 11 min | +1,+1 |
| 4 | 100% H ₂ | 11 min | -1,+1 |
| 5 | 50% Ar / 50% H ₂ | 6 min | 0,0 |

Para avaliar qual das combinações seria a mais indicada para a limpeza superficial, foram aplicadas as caracterizações da molhabilidade e energia livre superficial. Para avaliar a molhabilidade, duas amostras de cada combinação foram submetidas ao ensaio de ângulo de contato com a água; e para o cálculo da energia livre superficial, quatro amostras de cada combinação foram mensuradas, sendo duas para cada líquido (água e diiodometano). Cada amostra foi dosada apenas com uma gota, resultando em duas respostas de ângulo de contato para cada condição. Os resultados podem ser vistos na tabela 18 e também nas superfícies de resposta (figuras 52 e 53).

Os valores de ângulo de contato foram menores para a mistura entre argônio e hidrogênio. A razão para tal resposta deve-se ao sinergismo obtido entre o efeito físico do argônio, com o comportamento químico do hidrogênio. Os resultados da energia livre

superficial foram muito semelhantes, porém a condição argônio/hidrogênio (1/1) obteve os maiores valores de energia livre superficial. Portanto, a condição escolhida para a limpeza superficial via plasma foi argônio/hidrogênio (1/1) com seis minutos de ataque. Outro aspecto significativo foi a mínima alteração da molhabilidade e energia livre superficial em relação à variação do tempo de ataque. Isso sugere que o plasma é um processo rápido e eficaz para limpeza superficial do aço inoxidável.

Tabela 18 – Molhabilidade e energia livre superficial para o ataque a plasma.

| <i>Combinação</i> | <i>Ângulo de Contato</i> (°) | γ^T (mN/m) | γ^d (mN/m) | γ^p (mN/m) |
|-------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 5,0 | 77,4 | 42,6 | 35,0 |
| 2 | 8,0 | 77,5 | 42,6 | 34,9 |
| 3 | 3,6 | 76,9 | 42,9 | 34,0 |
| 4 | 10,0 | 77,5 | 42,6 | 34,9 |
| 5 | 2,7 | 78,6 | 43,3 | 35,3 |

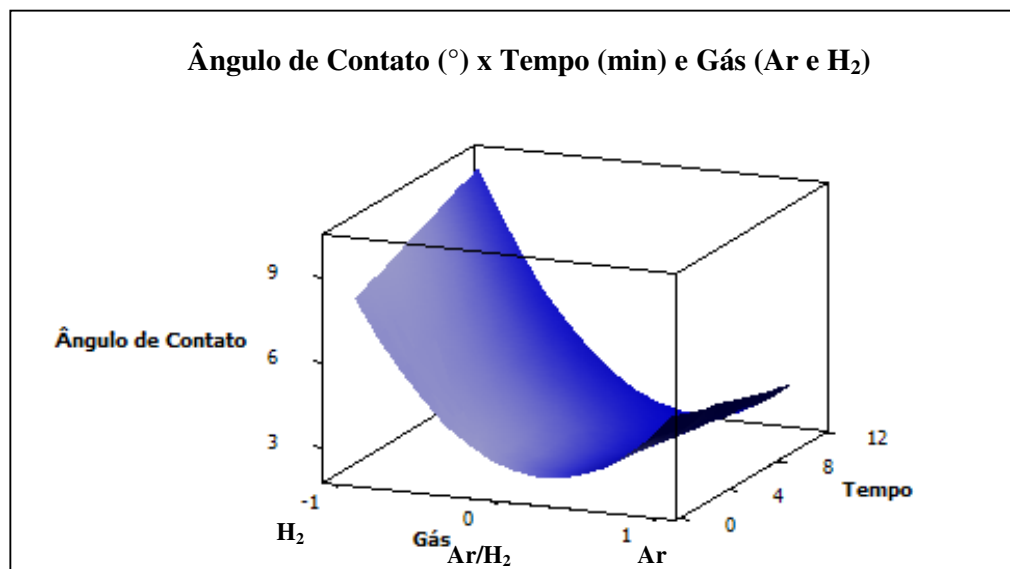


Figura 52 – Superfície de resposta da molhabilidade para a limpeza a plasma

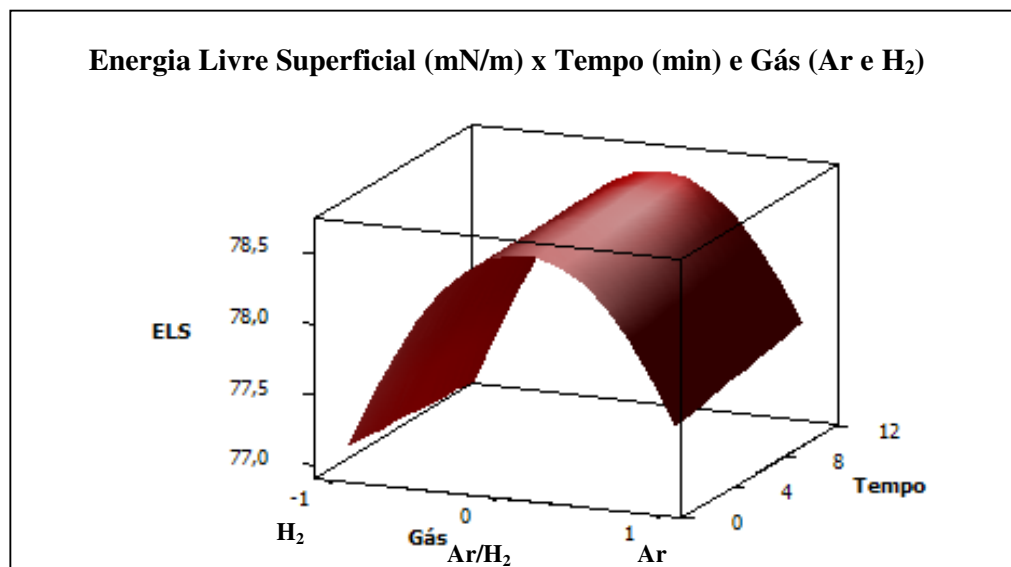


Figura 53 – Superfície de resposta da energia livre superficial para a limpeza a plasma.